

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

12.01.2005

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 4 年 1 月 1 6 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 4 - 0 0 9 1 5 0
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 4 - 0 0 9 1 5 0]

出 願 人 住友化学株式会社
Applicant(s):

REC'D 03 FEB 2005

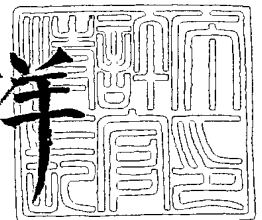
WIPO PCT

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年 1 1 月 1 0 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川 洋



出証番号 出証特 2 0 0 4 - 3 1 0 1 4 0 7

【書類名】 特許願
【整理番号】 P156636
【提出日】 平成16年 1月16日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 A01N 37/34
C07C255/09
C07D207/30
C07D231/10
C07D233/54
C07D237/04

【発明者】
【住所又は居所】 兵庫県宝塚市高司四丁目 2 番 1 号 住友化学工業株式会社内
【氏名】 光寺 弘匡

【特許出願人】
【識別番号】 000002093
【氏名又は名称】 住友化学工業株式会社

【代理人】
【識別番号】 100093285
【弁理士】
【氏名又は名称】 久保山 隆
【電話番号】 06-6220-3405

【選任した代理人】
【識別番号】 100113000
【弁理士】
【氏名又は名称】 中山 亨
【電話番号】 06-6220-3405

【選任した代理人】
【識別番号】 100119471
【弁理士】
【氏名又は名称】 榎本 雅之
【電話番号】 06-6220-3405

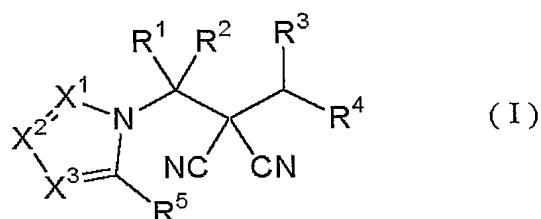
【手数料の表示】
【予納台帳番号】 010238
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 要約書 1
【包括委任状番号】 0212949

【書類名】 特許請求の範囲

【請求項 1】

式 (I)



〔式中、

R¹はハロゲン原子で置換されていてもよいC 1～C 5アルキル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC 2～C 5アルケニル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC 2～C 5アルキニル基又は水素原子を表し、

R²はハロゲン原子で置換されていてもよいC 1～C 5アルキル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC 1～C 5アルコキシ基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC 2～C 5アルケニル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC 2～C 5アルキニル基、シアノ基又は水素原子を表し、

R³及びR⁴は各々ハロゲン原子で置換されていてもよいC 1～C 5アルキル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC 2～C 5アルケニル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC 2～C 5アルキニル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC 3～C 5シクロアルキル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC 4～C 5シクロアルケニル基若しくは水素原子を表すか、

或いはR³とR⁴とが一緒になってハロゲン原子で置換されていてもよいC 2～C 6アルカンジイル基若しくはハロゲン原子で置換されていてもよいC 4～C 6アルケンジイル基を表し、

X¹、X²及びX³は各々、窒素原子又はCR⁶を表す。

R⁵及びR⁶は各々、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシル基、メルカプト基、ホルミル基、SF₅基、カルボキシル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC 1～C 5アルキル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC 2～C 5アルケニル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC 2～C 5アルキニル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC 3～C 6シクロアルキル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC 1～C 5アルコキシ基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC 3～C 6アルケニルオキシ基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC 3～C 6アルキニルオキシ基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC 1～C 5アルキルチオ基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC 3～C 5アルケニルチオ基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC 3～C 5アルキニルチオ基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC 1～C 5アルキルスルフィニル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC 1～C 5アルキルスルホニル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC 2～C 6アルキルカルボニル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC 2～C 5アルコキシカルボニル基、NR¹⁰R¹¹で示される基、C(=X⁵)NR¹²R¹³で示される基、(CH₂)_mQで示される基、C(=NOR¹⁷)R¹⁸で示される基又は水素原子を表す。

なお、1つのR⁵及びR⁶、或いは2つのR⁶の各々が結合する原子が隣接する場合には、R⁵と該R⁶或いは該R⁶どうしが一緒になり、ハロゲン原子で置換されていてもよいC 2～C 6アルカンジイル基又はC 4～C 6アルケンジイル基を表していてもよく、該アルカンジイル基及び該アルケンジイル基を形成する少なくとも1つのメチレン基は、酸素原子、硫黄原子若しくはNR⁷で置き換わっていてもよい。

R⁷はハロゲン原子で置換されていてもよいC 1～C 5アルキル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC 3～C 5アルケニル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC 3～C 5アルキニル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC 3～C 6シクロアルキル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC 2～C 6アルキルカルボニル基、ハロゲン原子で

置換されていてもよいC 2～C 5 アルコキシカルボニル基又は水素原子を表す。

R¹⁰ 及び R¹¹ は各々、ハロゲン原子で置換されていてもよいC 1～C 5 アルキル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC 3～C 5 アルケニル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC 3～C 5 アルキニル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC 3～C 6 シクロアルキル基、(ハロゲン原子で置換されていてもよいC 1～C 5 アルコキシ) C 1～C 3 アルキル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC 1～C 5 アルキルスルフィニル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC 1～C 5 アルキルスルホニル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC 2～C 6 アルキルカルボニル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC 2～C 5 アルコキシカルボニル基又は水素原子を表し、

R¹² 及び R¹³ は各々、ハロゲン原子で置換されていてもよいC 1～C 5 アルキル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC 3～C 5 アルケニル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC 3～C 5 アルキニル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC 3～C 6 シクロアルキル基、(CH₂)_m Qで示される基若しくは水素原子を表すか、

又はR¹²とR¹³とが一緒になり、ハロゲン原子で置換されていてもよいC 2～C 6 アルカンジイル基若しくはハロゲン原子で置換されていてもよいC 4～C 6 アルケンジイル基を表し、

R¹⁷ 及び R¹⁸ は各々、ハロゲン原子で置換されていてもよいC 1～C 5 アルキル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC 3～C 5 アルケニル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC 3～C 5 アルキニル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC 3～C 6 シクロアルキル基、(CH₂)_m Qで示される基又は水素原子を表し、

Qはn個のR¹⁴で置換されていてもよいアリール基を表し、

R¹⁴ は各々、ハロゲン原子で置換されていてもよいC 1～C 5 アルキル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC 3～C 6 シクロアルキル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC 1～C 5 アルコキシ基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC 1～C 5 アルキルチオ基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC 3～C 5 アルケニルチオ基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC 3～C 5 アルキニルチオ基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC 1～C 5 アルキルスルフィニル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC 1～C 5 アルキルスルホニル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC 2～C 6 アルキルカルボニル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC 2～C 5 アルコキシカルボニル基又はハロゲン原子を表し、

m及びnは各々、0～5のいずれかの整数を表し、

X⁵は酸素原子又は硫黄原子を表す。]

で示されるマロノニトリル化合物。

【請求項2】

R¹がハロゲン原子で置換されていてもよいC 1～C 3 アルキル基又は水素原子であり、R²がハロゲン原子で置換されていてもよいC 1～C 3 アルキル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC 1～C 3 アルコキシ基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC 2～C 5 アルケニル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC 2～C 5 アルキニル基、シアノ基又は水素原子である請求項1記載のマロノニトリル化合物。

【請求項3】

R¹水素原子であり、R²がハロゲン原子で置換されていてもよいC 1～C 3 アルキル基又は水素原子である請求項1記載のマロノニトリル化合物。

【請求項4】

R³及びR⁴は各々、ハロゲン原子で置換されていてもよいC 1～C 5 アルキル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC 2～C 5 アルケニル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC 2～C 5 アルキニル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC 3～C 5 シクロアルキル基であるか、或いはR³とR⁴とが一緒になってハロゲン原子で置換されていてもよいC 2～C 6 アルカンジイル基である請求項1記載のマロノニトリル化合物。

【請求項5】

R³が水素原子であり、R⁴がハロゲン原子で置換されていてもよいC 1～C 5 アルキル

基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC2～C5アルケニル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC2～C5アルキニル基であるか、或いはR³とR⁴とが一緒になってC2～C6アルカンジイル基である請求項1記載のマロノニトリル化合物。

【請求項6】

X²がハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、ホルミル基、SF₅基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC1～C5アルキル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC2～C5アルケニル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC2～C5アルキニル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC3～C6シクロアルキル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC1～C5アルキルオキシ基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC3～C6アルキニルオキシ基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC1～C5アルキルチオ基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC3～C5アルケニルチオ基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC3～C5アルキニルチオ基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC1～C5アルキルスルフィニル基又はハロゲン原子で置換されていてもよいC1～C5アルキルスルホニル基と結合した炭素原子である請求項1記載のマロノニトリル化合物。

【請求項7】

X³がハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、ホルミル基、SF₅基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC1～C5アルキル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC2～C5アルケニル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC2～C5アルキニル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC3～C6シクロアルキル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC1～C5アルキルオキシ基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC3～C6アルキニルオキシ基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC1～C5アルキルチオ基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC3～C5アルケニルチオ基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC3～C5アルキニルチオ基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC1～C5アルキルスルフィニル基又はハロゲン原子で置換されていてもよいC1～C5アルキルスルホニル基と結合した炭素原子である請求項5記載のマロノニトリル化合物。

【請求項8】

X¹が水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシ基、メルカプト基、カルボキシ基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC1～C5アルキル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC1～C5アルコキシ基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC1～C5アルキルチオ基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC1～C5アルキルスルフィニル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC1～C5アルキルスルホニル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC2～C6アルキルカルボニル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC2～C5アルコキシカルボニル基、NR¹⁰R¹¹で示される基、C(=X⁵)NR¹²R¹³で示される基又はC(=NOR¹⁷)R¹⁸で示される基と結合した炭素原子である請求項6又は7記載のマロノニトリル化合物。

【請求項9】

請求項1～8いずれか一項記載のマロノニトリルを有効成分として含有することを特徴とする有害生物防除剤。

【請求項10】

請求項1～8いずれか一項記載のマロノニトリルの有効量を有害生物又は有害生物の生息場所に施用することを特徴とする有害生物の防除方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】含窒素 5 員環を有するマロノニトリル化合物ならびにその有害生物防除用途

【技術分野】

【0001】

本発明は、含窒素 5 員環を有するマロノニトリル化合物ならびにその有害生物防除用途に関する。

【背景技術】

【0002】

有害生物防除のために、有害生物防除効力を有する化合物が開発され、実用に供されている。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

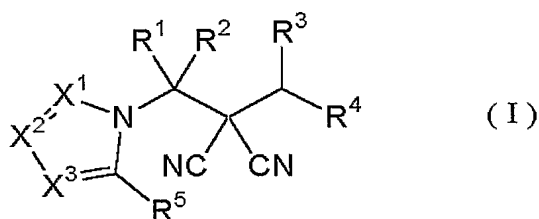
本発明は、有害生物に対して優れた防除効力を有する化合物、該化合物を有効成分とする有害生物防除剤ならびに該化合物による有害生物の防除方法を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0004】

本発明者等は、優れた有害生物防除活性を有する化合物を見出すべく鋭意検討を重ねた結果、下記式 (I) で示される含窒素 5 員環を有するマロノニトリル化合物が有害昆虫類並びに有害ダニ類等の有害節足動物類及び有害線虫類等の有害生物に対して優れた防除活性を有することを見出し本発明に至った。

即ち、本発明は、式 (I)



〔式中、

R¹はハロゲン原子で置換されていてもよいC 1～C 5 アルキル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC 2～C 5 アルケニル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC 2～C 5 アルキニル基又は水素原子を表し、

R²はハロゲン原子で置換されていてもよいC 1～C 5 アルキル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC 1～C 5 アルコキシ基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC 2～C 5 アルケニル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC 2～C 5 アルキニル基、シアノ基又は水素原子を表し、

R³及びR⁴は各々ハロゲン原子で置換されていてもよいC 1～C 5 アルキル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC 2～C 5 アルケニル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC 2～C 5 アルキニル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC 3～C 5 シクロアルキル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC 4～C 5 シクロアルケニル基若しくは水素原子を表すか、

或いはR³とR⁴とが一緒になってハロゲン原子で置換されていてもよいC 2～C 6 アルカンジイル基若しくはハロゲン原子で置換されていてもよいC 4～C 6 アルケンジイル基を表し、

X¹、X²及びX³は各々、窒素原子又はC R⁶を表す。

R⁵及びR⁶は各々、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシ基、メルカプト基、ホルミル基、S F₅基、カルボキシ基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC 1～C 5 アルキル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC 2～C 5 アルケニル基、ハロゲ

ン原子で置換されていてもよいC2～C5アルキニル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC3～C6シクロアルキル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC1～C5アルコキシ基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC3～C6アルケニルオキシ基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC3～C6アルキニルオキシ基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC1～C5アルキルチオ基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC3～C5アルケニルチオ基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC1～C5アルキルスルフィニル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC1～C5アルキルスルホニル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC2～C6アルキルカルボニル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC2～C5アルコキシカルボニル基、 $\text{NR}^{10}\text{R}^{11}$ で示される基、 $\text{C}(=\text{X}^5)\text{NR}^{12}\text{R}^{13}$ で示される基、 $(\text{CH}_2)_n\text{Q}$ で示される基、 $\text{C}(=\text{NOR}^{17})\text{R}^{18}$ で示される基又は水素原子を表す。

なお、1つの R^5 及び R^6 、或いは2つの R^6 の各々が結合する原子が隣接する場合には、 R^5 と該 R^6 或いは該 R^6 どうしが一緒になり、ハロゲン原子で置換されていてもよいC2～C6アルカンジイル基又はC4～C6アルケンジイル基を表していてもよく、該アルカンジイル基及び該アルケンジイル基を形成する少なくとも1つのメチレン基は、酸素原子、硫黄原子若しくは NR^7 で置き換わっていてもよい。

R^7 はハロゲン原子で置換されていてもよいC1～C5アルキル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC3～C5アルケニル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC3～C5アルキニル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC3～C6シクロアルキル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC2～C6アルキルカルボニル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC2～C5アルコキシカルボニル基又は水素原子を表す。

R^{10} 及び R^{11} は各々、ハロゲン原子で置換されていてもよいC1～C5アルキル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC3～C5アルケニル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC3～C5アルキニル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC3～C6シクロアルキル基、(ハロゲン原子で置換されていてもよいC1～C5アルコキシ)C1～C3アルキル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC1～C5アルキルスルフィニル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC1～C5アルキルスルホニル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC2～C6アルキルカルボニル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC2～C5アルコキシカルボニル基又は水素原子を表し、

R^{12} 及び R^{13} は各々、ハロゲン原子で置換されていてもよいC1～C5アルキル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC3～C5アルケニル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC3～C5アルキニル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC3～C6シクロアルキル基、 $(\text{CH}_2)_n\text{Q}$ で示される基若しくは水素原子を表すか、

又は R^{12} と R^{13} とが一緒になり、ハロゲン原子で置換されていてもよいC2～C6アルカンジイル基若しくはハロゲン原子で置換されていてもよいC4～C6アルケンジイル基を表し、

R^{17} 及び R^{18} は各々、ハロゲン原子で置換されていてもよいC1～C5アルキル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC3～C5アルケニル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC3～C5アルキニル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC3～C6シクロアルキル基、 $(\text{CH}_2)_n\text{Q}$ で示される基又は水素原子を表し、

Q は n 個の R^{14} で置換されていてもよいアリール基を表し、

R^{14} は各々、ハロゲン原子で置換されていてもよいC1～C5アルキル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC3～C6シクロアルキル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC1～C5アルコキシ基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC1～C5アルキルチオ基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC3～C5アルケニルチオ基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC3～C5アルキニルチオ基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC1～C5アルキルスルフィニル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC1～C5アルキルスルホニル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC2～C6アルキルカルボニル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC2～C5アルコキシカルボニル基又

はハロゲン原子を表し、
m及びnは各々、0～5のいずれかの整数を表し、
X⁵は酸素原子又は硫黄原子を表す。]

で示されるマロノニトリル化合物（以下、本発明化合物と記す）、本発明化合物を有効成分として含有することを特徴とする有害生物防除剤ならびに本発明化合物の有効量を有害生物又は有害生物の生息場所に施用することを特徴とする有害生物の防除方法に関する。

【発明の効果】

【0005】

本発明の有害生物防除剤を用いることにより、有害生物を防除することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0006】

本発明において、“アルカンジイル基”とは、鎖状の飽和炭化水素を形成する異なる2つの炭素原子に遊離原子価を有する基を表し、“アルケンジイル基”とは1個又は2個の2重結合を有する鎖状の炭化水素を形成する異なる2つの炭素原子に遊離原子価を有する基を表す。

本発明において、“フルオロアルキル基”とは1個又は2個以上のフッ素原子で置換されたアルキル基を表し、C1～C6等の記載は、各置換基を構成する全炭素数を意味する。

【0007】

本発明において、

R¹及びR²で示されるハロゲン原子で置換されていてもよいC1～C5アルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、1-メチルエチル基（以下、i-プロピル基を記載する場合もある。）、2, 2-ジメチルプロピル基、クロロメチル基、フルオロメチル基、ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、2, 2, 2-トリフルオロエチル基及び1, 1, 2, 2-テトラフルオロエチル基のハロゲン原子で置換されていてもよいC1～C3アルキル基；1, 1-ジメチルエチル基（以下、t-ブチル基と記載する場合もある。）が挙げられ、

ハロゲン原子で置換されていてもよいC2～C5アルケニル基としては例えばビニル基、2, 2-ジフルオロビニル基、1, 2, 2-トリフルオロビニル基、1-プロペニル基及び2-プロペニル基が挙げられ、

ハロゲン原子で置換されていてもよいC2～C5アルキニル基としては例えばエチニル基、1-プロピニル基、2-プロピニル基及び3, 3, 3-トリフルオロ-1-プロピニル基が挙げられる。

【0008】

R²で示されるハロゲン原子で置換されていてもよいC1～C5アルコキシ基としては例えばメトキシ基、エトキシ基、1-メチルエトキシ基、トリフルオロメトキシ基、ジフルオロメトキシ基、トリフルオロメトキシ基、2, 2, 2-トリフルオロエトキシ基及び1, 1, 2, 2-テトラフルオロエトキシ基等のハロゲン原子で置換されていてもよいC1～C3アルキル基；ブトキシ基が挙げられる。

【0009】

R³及びR⁴で示されるハロゲン原子で置換されていてもよいC1～C5アルキル基としては例えばメチル基、エチル基、1-メチルエチル基、2-メチルプロピル基、プロピル基、ブチル基、3-メチルブチル基、2, 2-ジメチルプロピル基、フルオロメチル基、クロロメチル基、2, 2-ジフルオロエチル基、2, 2-ジクロロエチル基、3, 3-ジフルオロプロピル基、3, 3-ジクロロプロピル基、トリフルオロメチル基、トリクロロメチル基、2, 2, 2-トリフルオロエチル基、2, 2, 2-トリクロロエチル基、3, 3, 3-トリフルオロプロピル基、3, 3, 3-トリクロロプロピル基、2, 2-ジフルオロプロピル基、3, 3-ジフルオロブチル基、1-ブromo-2, 2, 2-トリフルオロエチル基、1-クロロ-2, 2, 2-トリフルオロエチル基、1, 2, 2, 2-テトラフルオロエチル基、ペンタフルオロエチル基、2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロピ

ル基、1, 1, 2, 2-テトラフルオロエチル基及び2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピル基が挙げられ、

ハロゲン原子で置換されていてもよいC₂~C₅アルケニル基としては例えばビニル基、アリル基、1-プロペニル基、3-ブテニル基、2-メチル-1-プロペニル基、3-メチル-2-ブテニル基、3-ペンテニル基、4-ペンテニル基、3-メチル-3-ブテニル基、4-メチル-3-ペンテニル基、1-クロロビニル基、2-クロロビニル基、1-フルオロビニル基、2-フルオロビニル基、2, 2-ジクロロビニル基、2, 2-ジブromoビニル基、2, 2-ジフルオロビニル基、1, 2, 2-トリフルオロビニル基、1-(トリフルオロメチル)ビニル基、2-クロロ-2-プロペニル基、3-クロロ-2-プロペニル基、2-フルオロ-2-プロペニル基、3-フルオロ-2-プロペニル基、3, 3-ジクロロ-2-プロペニル基、3, 3-ジブromo-2-プロペニル基、3, 3-ジフルオロ-2-プロペニル基、2, 3, 3-トリフルオロ-2-プロペニル基、2-(トリフルオロメチル)-2-プロペニル基、2, 3, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロペニル基、1, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロ-1-プロペニル基、3, 4, 4-トリフルオロ-3-ブテニル基、3, 4, 4, 4-テトラフルオロ-2-ブテニル基、2, 3, 4, 4, 4-ペンタフルオロ-2-ブテニル基及び4, 5, 5-トリフルオロ-4-ペンテニル基が挙げられ、

ハロゲン原子で置換されていてもよいC₂~C₅アルキニル基としては例えばエチニル基、1-プロピニル基、2-プロピニル基、1-ブチニル基、3-メチル-1-ブチニル基、2-クロロ-1-プロピニル基、3-クロロ-2-プロピニル基、3, 3, 3-トリフルオロ-1-プロピニル基及び4, 4, 4-トリフルオロ-2-ブチニル基が挙げられ、ハロゲン原子で置換されていてもよいC₃~C₅シクロアルキル基としては例えばシクロプロピル基、2, 2-ジクロロ-1-シクロプロピル基、2, 2-ジフルオロ-1-シクロプロピル基、2, 2, 3, 3-テトラフルオロ-1-シクロプロピル基、2, 2-ジクロロ-1-シクロブチル基、2, 2-ジフルオロ-1-シクロブチル基、2, 2, 3, 3-テトラフルオロ-1-シクロブチル基、シクロブチル基、シクロペンチル基及びシクロヘキシル基が挙げられ、

ハロゲン原子で置換されていてもよいC₄~C₅シクロアルケニル基としては例えば2-フルオロ-2-シクロペンテニル基が挙げられる。

【0010】

R³及びR⁴とが一緒になって示されるハロゲン原子で置換されていてもよいC₂~C₆アルカンジイル基としては例えば、エチレン基、プロピレン基、トリメチレン基及びテトラメチレン基が挙げられ、

ハロゲン原子で置換されていてもよいC₄~C₆アルケンジイル基としては例えば2-ブテニレン基及び2-ペンテニレン基が挙げられる。

【0011】

R⁵、R⁶及びR¹⁴で示されるハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素及びヨウ素が挙げられる。

【0012】

R⁵、R⁶、R⁷、R¹⁰、R¹¹、R¹²、R¹³、R¹⁴、R¹⁷及びR¹⁸で示されるハロゲン原子で置換されていてもよいC₁~C₅アルキル基としては例えばメチル基、エチル基、1-メチルエチル基、1-エチルエチル基、1, 1-ジメチルエチル基、n-プロピル基、1-メチルプロピル基、1-エチルプロピル基、1, 1-ジメチルプロピル基、2, 2-ジメチルプロピル基、1, 2-ジメチルプロピル基、1, 1, 2-トリメチルプロピル基、n-ブチル基、1-メチルブチル基、2-メチルブチル基、3-メチルブチル基、n-ペンチル基、フルオロメチル基、クロロメチル基、ブromoメチル基、ヨードメチル基、ジフルオロメチル基、ジクロロメチル基、ブromoジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、ジクロロメチル基、トリクロロメチル基、1-クロロエチル基、1-ブromoエチル基、1-ヨードエチル基、1-フルオロエチル基、2-クロロエチル基、2-ブromoエチル基、2-ヨードエチル基、2-フルオロエチル基、2, 2-ジフルオロエチル基、

2, 2, 2-トリフルオロエチル基、2, 2, 2-トリクロロエチル基、ペンタフルオロエチル基、2, 2, 2-トリフルオロ-1-クロロエチル基、3-フルオロプロピル基、3-クロロプロピル基、1-フルオロ-1-メチルエチル基、1-クロロ-1-メチルエチル基、2-クロロ-1, 1-ジメチルエチル基、2-フルオロ-1, 1-ジメチルエチル基、ヘプタフルオロプロピル基、1, 1, 2, 2, 3, 3-ヘキサフルオロ-n-プロピル基、4-クロロブチル基、4-フルオロブチル基、5-クロロペンチル基及び5-フルオロペンチル基が挙げられる。

【0013】

R^5 及び R^6 で示されるハロゲン原子で置換されていてもよいC2~C5アルケニル基としては例えばビニル基、1-メチルビニル基、1-プロペニル基、1-メチル-1-プロペニル基、2-メチル-1-プロペニル基、1, 2-ジメチル-1-プロペニル基、2-プロペニル基、1-メチル-2-プロペニル基、2-メチル-2-プロペニル基、1, 1-ジメチル-2-プロペニル基、1, 2-ジメチル-2-プロペニル基及び2, 2-ジフルオロビニル基、2-クロロ-2-プロペニル基、2, 2-ジクロロ-2-プロペニル基、2-ブロモ-2-プロペニル基、2, 2-ジブロモ-2-プロペニル基、2-フルオロ-2-プロペニル基及び2, 2-ジフルオロ-2-プロペニル基が挙げられる。

【0014】

R^7 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{17} 及び R^{18} で示されるハロゲン原子で置換されていてもよいC3~C5アルケニル基としては例えば1-メチルビニル基、1-プロペニル基、1-メチル-1-プロペニル基、2-メチル-1-プロペニル基、1, 2-ジメチル-1-プロペニル基、2-プロペニル基、1-メチル-2-プロペニル基、2-メチル-2-プロペニル基、1, 1-ジメチル-2-プロペニル基、1, 2-ジメチル-2-プロペニル基、2-クロロ-2-プロペニル基、2, 2-ジクロロ-2-プロペニル基、2-ブロモ-2-プロペニル基、2, 2-ジブロモ-2-プロペニル基、2-フルオロ-2-プロペニル基及び2, 2-ジフルオロ-2-プロペニル基が挙げられる。

【0015】

R^5 及び R^6 で示されるハロゲン原子で置換されていてもよいC2~C5アルキニル基としては例えばエチニル基、1-プロピニル基、2-プロピニル基及び3, 3, 3-トリフルオロ-1-プロピニル基が挙げられる。

【0016】

R^7 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{17} 、 R^{18} で示されるハロゲン原子で置換されていてもよいC3~C5アルキニル基としては例えば1-プロピニル基、2-プロピニル基及び3, 3, 3-トリフルオロ-1-プロピニル基が挙げられる。

【0017】

R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{17} 及び R^{18} で示されるハロゲン原子で置換されていてもよいC3~C6シクロアルキル基としては例えばシクロプロピル基、1-メチルシクロプロピル基、2, 2-ジクロロシクロプロピル基、2, 2-ジクロロ-1-メチルシクロプロピル基、2, 2-ジフルオロシクロプロピル基、2, 2-ジフルオロ-1-メチルシクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基及びシクロヘキシル基が挙げられる。

【0018】

R^5 、 R^6 及び R^{14} で示されるハロゲン原子で置換されていてもよいC1~C5アルコキシ基としては例えばメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、トリフルオロメトキシ基、ブロモジフルオロメトキシ基、ジフルオロメトキシ基、クロロジフルオロメトキシ基、ペンタフルオロエトキシ基、2, 2, 2-トリフルオロエトキシ基及び1, 1, 2, 2-テトラフルオロエトキシ基が挙げられる。

【0019】

R^5 及び R^6 で示されるハロゲン原子で置換されていてもよいC3~C6アルケニルオキシ基としては例えば1-プロペニルオキシ基、2-プロペニルオキシ基及び2, 2-ジフルオロ-2-プロペニルオキシ基が挙げられる。

【0020】

R⁵及びR⁶で示されるハロゲン原子で置換されていてもよいC3～C6アルキニルオキシ基としては例えば2-プロピニルオキシ基、2-ブチニルオキシ基及び3,3,3-トリフルオロ-1-プロピニルオキシ基が挙げられる。

【0021】

R¹⁰及びR¹¹で示される（ハロゲン原子で置換されていてもよいC1～C5アルコキシ）C1～C3アルキル基としては例えばメトキシメチル基、エトキシメチル基、1-メトキシエチル基、1-エトキシエチル基及びトリフルオロメトキシメチルが挙げられる。

【0022】

R⁵、R⁶及びR¹⁴で示されるハロゲン原子で置換されていてもよいC1～C5アルキルチオ基としては例えばメチルチオ基、エチルチオ基、トリフルオロメチルチオ基、クロロジフルオロメチルチオ基、ブロモジフルオロメチルチオ基、ジブロモフルオロメチルチオ基、2,2,2-トリフルオロエチルチオ基、1,1,2,2-テトラフルオロエチルチオ基及びペンタフルオロエチルチオ基が挙げられる。

【0023】

R⁵、R⁶及びR¹⁴で示されるハロゲン原子で置換されていてもよいC3～C5アルケニルチオ基としては例えば1-プロペニル基、2-プロペニル基及び2,2-ジフルオロ-2-プロペニル基が挙げられる。

【0024】

R⁵、R⁶及びR¹⁴で示されるハロゲン原子で置換されていてもよいC3～C5アルキニルチオ基としては例えば2-プロピニルチオ基、2-ブチニルチオ基及び3,3,3-トリフルオロ-1-プロピニル基が挙げられる。

【0025】

R⁵、R⁶、R¹⁰、R¹¹及びR¹⁴で示されるハロゲン原子で置換されていてもよいC1～C5アルキルスルフィニル基としては例えばメチルスルフィニル基及びトリフルオロメチルスルフィニル基が挙げられる。

【0026】

R⁵、R⁶、R¹⁰、R¹¹及びR¹⁴で示されるハロゲン原子で置換されていてもよいC1～C5アルキルスルホニル基としては例えばメチルスルホニル基及びトリフルオロメチルスルホニル基が挙げられる。

【0027】

R⁵、R⁶、R⁷、R¹⁰、R¹¹及びR¹⁴で示されるハロゲン原子で置換されていてもよいC2～C6アルキルカルボニル基としては例えば、アセチル基、プロピオニル基、2,2-ジメチルプロピオニル基及び2,2,2-トリフルオロアセチル基が挙げられる。

【0028】

R⁵、R⁶、R⁷、R¹⁰、R¹¹及びR¹⁴で示されるC2～C5アルコキシカルボニル基としては例えばメトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、1-メチルエトキシカルボニル基及びt-ブトキシカルボニル基が挙げられる。

【0029】

R⁵及び／又はR⁶の各々が一緒になって示される少なくとも1つのメチレン基は、酸素原子、硫黄原子若しくはNR⁷で置き換わっていてもよく、ハロゲン原子で置換されていてもよいC2～C6アルカンジイル基としては例えば、プロピレン基、トリメチレン基及びテトラメチレン基、エチレンオキシ基、ジメチレンオキシ基、エチレンチオ基、ジメチレンチオ基が挙げられ、

少なくとも1つのメチレン基は、酸素原子、硫黄原子若しくはNR⁷で置き換わっていてもよく、ハロゲン原子で置換されていてもよいC4～C6アルケンジイル基としては例えば2-ブテニレン基及び2-ペンテニレン基が挙げられる。

【0030】

R¹²及びR¹³とが一緒になって示されるハロゲン原子で置換されていてもよいC2～C6アルカンジイル基としては例えば、エチレン基、プロピレン基、トリメチレン基及びテ

トラメチレン基が挙げられ、ハロゲン原子で置換されていてもよいC4-C6アルケンジイル基としては例えば2-ブテニレン基及び2-ペンテニレン基が挙げられる。

【0031】

本発明化合物の態様としては、例えば以下の化合物が挙げられる。

- 式(I)において、 R^1 が水素原子であるマロノニトリル化合物；
- 式(I)において、 R^2 がメチル基であるマロノニトリル化合物；
- 式(I)において、 R^1 及び R^2 が水素原子であるマロノニトリル化合物；
- 式(I)において、 R^1 が水素原子であり R^2 がメチル基であるマロノニトリル化合物；
- 式(I)において、 R^3 が水素原子であるマロノニトリル化合物；
- 式(I)において、 R^4 がハロゲン原子で置換されていてもよいC2-C5アルケニル基であるマロノニトリル化合物；
- 式(I)において、 R^4 がビニル基であるマロノニトリル化合物；
- 式(I)において、 R^4 が2-プロペニル基であるマロノニトリル化合物；
- 式(I)において、 R^4 が2, 2-ジフルオロビニル基であるマロノニトリル化合物；
- 式(I)において、 R^4 が1-(トリフルオロメチル)ビニル基であるマロノニトリル化合物；
- 式(I)において、 R^4 が3, 3-ジフルオロ-2-プロペニル基であるマロノニトリル化合物；
- 式(I)において、 R^4 が2, 3, 3-トリフルオロ-2-プロペニル基であるマロノニトリル化合物；
- 式(I)において、 R^4 が3, 3, 3-トリフルオロ-1-プロペニル基であるマロノニトリル化合物；
- 式(I)において、 R^4 がハロゲン原子で置換されていてもよいC2-C5ハロアルキニル基であるマロノニトリル化合物；
- 式(I)において、 R^4 がC1-C5フルオロアルキル基であるマロノニトリル化合物；
- 式(I)において、 R^4 がフルオロメチル基であるマロノニトリル化合物；
- 式(I)において、 R^4 が2, 2-ジフルオロエチル基であるマロノニトリル化合物；
- 式(I)において、 R^4 が2, 2, 2-トリフルオロエチル基であるマロノニトリル化合物；
- 式(I)において、 R^4 がペンタフルオロエチル基であるマロノニトリル化合物；
- 式(I)において、 R^4 が3, 3, 3-トリフルオロプロピル基であるマロノニトリル化合物；
- 式(I)において、 R^4 が2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロピル基であるマロノニトリル化合物；
- 式(I)において、 R^4 がC3-C6シクロアルキル基であるマロノニトリル化合物；
- 式(I)において、 R^4 が2, 2-ジクロロシクロプロピル基であるマロノニトリル化合物；
- 式(I)において、 R^4 がシクロプロピル基であるマロノニトリル化合物；
- 式(I)において、 R^4 がシクロブチル基であるマロノニトリル化合物；
- 式(I)において、 R^3 が水素原子であり、 R^4 がビニル基または2-プロペニル基であるマロノニトリル化合物；
- 式(I)において、 R^3 が水素原子であり、 R^4 が2, 2-ジフルオロビニル基、1-(トリフルオロメチル)ビニル基、3, 3-ジフルオロ-2-プロペニル基、2, 3, 3-トリフルオロ-2-プロペニル基または3, 3, 3-トリフルオロ-1-プロペニル基であるマロノニトリル化合物；
- 式(I)において、 R^3 が水素原子であり、 R^4 がフルオロメチル基、2, 2-ジフルオロエチル基、2, 2, 2-トリフルオロエチル基、1, 1, 2, 2, 2-ペンタフルオロエチル基、3, 3, 3-トリフルオロプロピル基または2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロピル基であるマロノニトリル化合物；

式 (I) において、 R^3 が水素原子であり、 R^4 がシクロプロピル基、シクロブチル基または 2, 2-ジクロロシクロプロピル基であるマロノニトリル化合物；

式 (I) において、 R^1 、 R^2 及び R^3 が水素原子であり、 R^4 がビニル基または 2-プロペニル基であるマロノニトリル化合物；

式 (I) において、 R^1 、 R^2 及び R^3 が水素原子であり、 R^4 が 2, 2-ジフルオロビニル基、1-(トリフルオロメチル)ビニル基、3, 3-ジフルオロ-2-プロペニル基、2, 3, 3-トリフルオロ-2-プロペニル基または 3, 3, 3-トリフルオロ-1-プロペニル基であるマロノニトリル化合物；

式 (I) において、 R^1 及び R^3 が水素原子であり、 R^2 がメチル基であり、 R^4 が 2, 2-ジフルオロビニル基または 1-(トリフルオロメチル)ビニル基、3, 3-ジフルオロ-2-プロペニル基、2, 3, 3-トリフルオロ-2-プロペニル基または 3, 3, 3-トリフルオロ-1-プロペニル基であるマロノニトリル化合物；

式 (I) において、 R^1 、 R^2 及び R^3 が水素原子であり、 R^4 がフルオロメチル基、2, 2-ジフルオロエチル基、2, 2, 2-トリフルオロエチル基、ペンタフルオロエチル基、3, 3, 3-トリフルオロプロピル基または 2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロピル基であるマロノニトリル化合物；

式 (I) において、 R^1 及び R^3 が水素原子であり、 R^2 がメチル基であり、 R^4 がフルオロメチル基、2, 2-ジフルオロエチル基、2, 2, 2-トリフルオロエチル基、ペンタフルオロエチル基、3, 3, 3-トリフルオロプロピル基または 2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロピル基であるマロノニトリル化合物；

式 (I) において、 R^1 、 R^2 及び R^3 が水素原子であり、 R^4 がシクロプロピル基、シクロブチル基または 2, 2-ジクロロシクロプロピル基であるマロノニトリル化合物；

【0032】

式 (I) において、 X^1 、 X^2 及び X^3 が各々 CR^6 であるマロノニトリル化合物；

式 (I) において、 X^1 が窒素原子であり、 X^2 及び X^3 が各々 CR^6 であるマロノニトリル化合物；

式 (I) において、 X^2 が窒素原子であり、 X^1 及び X^3 が各々 CR^6 であるマロノニトリル化合物；

式 (I) において、 X^3 が窒素原子であり、 X^1 及び X^2 が各々 CR^6 であるマロノニトリル化合物；

式 (I) において、 X^1 及び X^2 が窒素原子であり、 X^3 が CR^6 であるマロノニトリル化合物；

式 (I) において、 X^1 及び X^3 が窒素原子であり、 X^2 が CR^6 であるマロノニトリル化合物；

式 (I) において、 X^1 、 X^2 及び X^3 が窒素原子であるマロノニトリル化合物；

【0033】

式 (I) において、 X^3 が CR^6 であり、該 R^6 がハロゲン原子で置換されていてもよい C1~C5 アルキル基、ハロゲン原子で置換されていてもよい C2~C5 アルケニル基又はハロゲン原子で置換されていてもよい C2~C5 アルキニル基であるマロノニトリル化合物；

式 (I) において、 X^3 が CR^6 であり、該 R^6 がエチル基であるマロノニトリル化合物；

式 (I) において、 X^3 が CR^6 であり、該 R^6 が 1-メチルエチル基であるマロノニトリル化合物；

式 (I) において、 X^3 が CR^6 であり、該 R^6 が 1, 1-ジメチルエチル基であるマロノニトリル化合物；

式 (I) において、 X^3 が CR^6 であり、該 R^6 が 2, 2-ジメチルプロピル基であるマロノニトリル化合物；

式 (I) において、 X^3 が CR^6 であり、該 R^6 がトリフルオロメチル基であるマロノニトリル化合物；

式 (I) において、 X^3 が CR^6 であり、該 R^6 がペンタフルオロエチル基であるマロノニトリル化合物；

式 (I) において、 X^3 が CR^6 であり、該 R^6 が 1-メチルビニル基であるマロノニトリル化合物；

式 (I) において、 X^3 が CR^6 であり、該 R^6 がエチニル基であるマロノニトリル化合物；

式 (I) において、 X^3 が CR^6 であり、該 R^6 がハロゲン原子で置換されていてもよい C3~C6 シクロアルキル基であるマロノニトリル化合物；

式 (I) において、 X^3 が CR^6 であり、該 R^6 がシクロプロピル基であるマロノニトリル化合物；

式 (I) において、 X^3 が CR^6 であり、該 R^6 が 1-メチルシクロプロピル基であるマロノニトリル化合物；

式 (I) において、 X^3 が CR^6 であり、該 R^6 がハロゲン原子で置換されていてもよい C1~C5 アルコキシ基、ハロゲン原子で置換されていてもよい C3~C6 含むアルケニルオキシ基又はハロゲン原子で置換されていてもよい C3~C6 アルキニルオキシ基であるマロノニトリル化合物；

式 (I) において、 X^3 が CR^6 であり、該 R^6 がプロパルギルオキシ基であるマロノニトリル化合物；

式 (I) において、 X^3 が CR^6 であり、該 R^6 が 2-ブチニルオキシ基であるマロノニトリル化合物；

式 (I) において、 X^3 が CR^6 であり、該 R^6 が 3-ブチニルオキシ基であるマロノニトリル化合物；

式 (I) において、 X^3 が CR^6 であり、該 R^6 がハロゲン原子で置換されていてもよい C1~C5 アルキルチオ基、ハロゲン原子で置換されていてもよい C1~C5 アルキルスルフィニル基又はハロゲン原子で置換されていてもよい C1~C5 アルキルスルホニル基であるマロノニトリル化合物；

式 (I) において、 X^3 が CR^6 であり、該 R^6 がメチルチオ基であるマロノニトリル化合物；

式 (I) において、 X^3 が CR^6 であり、該 R^6 がトリフルオロメチルチオ基であるマロノニトリル化合物；

式 (I) において、 X^3 が CR^6 であり、該 R^6 がプロパルギルチオ基であるマロノニトリル化合物；

式 (I) において、 X^3 が CR^6 であり、該 R^6 がメチルスルフィニル基であるマロノニトリル化合物；

式 (I) において、 X^3 が CR^6 であり、該 R^6 がトリフルオロメチルスルフィニル基であるマロノニトリル化合物；

式 (I) において、 X^3 が CR^6 であり、該 R^6 がメチルスルホニル基であるマロノニトリル化合物；

式 (I) において、 X^3 が CR^6 であり、該 R^6 がシアノ基であるマロノニトリル化合物；

式 (I) において、 X^3 が CR^6 であり、該 R^6 がハロゲン原子であるマロノニトリル化合物；

式 (I) において、 X^3 が CR^6 であり、該 R^6 が臭素原子であるマロノニトリル化合物；

式 (I) において、 X^3 が CR^6 であり、該 R^6 が塩素原子であるマロノニトリル化合物；

式 (I) において、 X^3 が CR^6 であり、該 R^6 がフッ素原子であるマロノニトリル化合物；

式 (I) において、 X^3 が CR^6 であり、該 R^6 がニトロ基であるマロノニトリル化合物；

【0034】

式 (I) において、 R^1 水素原子であり、 R^2 がハロゲン原子で置換されていてもよい C1~C3 アルキル基又は水素原子であるマロノニトリル化合物；

式 (I) において、 R^1 がハロゲン原子で置換されていてもよい C1~C3 アルキル基又は水素原子であり、 R^2 がハロゲン原子で置換されていてもよい C1~C3 アルキル基、ハロゲン原子で置換されていてもよい C1~C3 アルコキシ基、ハロゲン原子で置換され

ていてもよいC2～C5アルケニル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC2～C5アルキニル基、シアノ基又は水素原子であるマロノニトリル化合物；

【0035】

式(I)において、 R^3 及び R^4 は各々、ハロゲン原子で置換されていてもよいC1～C5アルキル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC2～C5アルケニル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC2～C5アルキニル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC3～C5シクロアルキル基であるか、或いは R^3 と R^4 とが一緒になってハロゲン原子で置換されていてもよいC2～C6アルカンジイル基であるマロノニトリル化合物；

式(I)において、 R^1 水素原子であり、 R^2 がハロゲン原子で置換されていてもよいC1～C3アルキル基又は水素原子であり、 R^3 及び R^4 は各々、ハロゲン原子で置換されていてもよいC1～C5アルキル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC2～C5アルケニル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC2～C5アルキニル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC3～C5シクロアルキル基であるか、或いは R^3 と R^4 とが一緒になってハロゲン原子で置換されていてもよいC2～C6アルカンジイル基であるマロノニトリル化合物；

式(I)において、 R^1 がハロゲン原子で置換されていてもよいC1～C3アルキル基又は水素原子であり、 R^2 がハロゲン原子で置換されていてもよいC1～C3アルキル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC1～C3アルコキシ基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC2～C5アルケニル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC2～C5アルキニル基、シアノ基又は水素原子であり、 R^3 及び R^4 は各々、ハロゲン原子で置換されていてもよいC1～C5アルキル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC2～C5アルケニル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC2～C5アルキニル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC3～C5シクロアルキル基であるか、或いは R^3 と R^4 とが一緒になってハロゲン原子で置換されていてもよいC2～C6アルカンジイル基であるマロノニトリル化合物；

【0036】

式(I)において、 R^3 が水素原子であり、 R^4 がハロゲン原子で置換されていてもよいC1～C5アルキル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC2～C5アルケニル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC2～C5アルキニル基であるか、或いは R^3 と R^4 とが一緒になってC2～C6アルカンジイル基であるマロノニトリル化合物；

式(I)において、 R^1 水素原子であり、 R^2 がハロゲン原子で置換されていてもよいC1～C5アルキル基又は水素原子であり、 R^3 が水素原子であり、 R^4 がハロゲン原子で置換されていてもよいC1～C3アルキル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC2～C5アルケニル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC2～C5アルキニル基であるか、或いは R^3 と R^4 とが一緒になってC2～C6アルカンジイル基であるマロノニトリル化合物；

式(I)において、 R^1 がハロゲン原子で置換されていてもよいC1～C3アルキル基又は水素原子であり、 R^2 がハロゲン原子で置換されていてもよいC1～C3アルキル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC1～C3アルコキシ基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC2～C5アルケニル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC2～C5アルキニル基、シアノ基又は水素原子であり、 R^3 が水素原子であり、 R^4 がハロゲン原子で置換されていてもよいC1～C5アルキル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC2～C5アルケニル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC2～C5アルキニル基であるか、或いは R^3 と R^4 とが一緒になってC2～C6アルカンジイル基であるマロノニトリル化合物；

【0037】

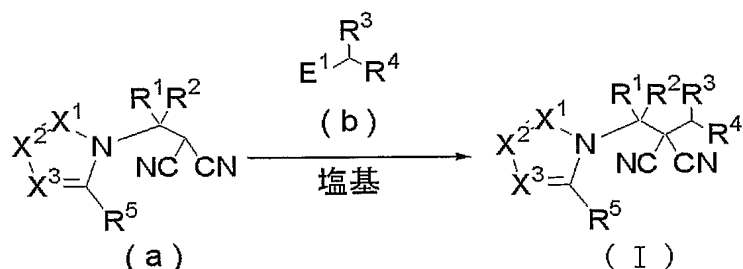
次に本発明化合物の製造法について説明する。

本発明化合物は例えば、以下の(製造法1)、(製造法2)にしたがって製造することができる。

【0038】

(製造法 1)

化合物 (a) と化合物 (b) とを反応させる方法



[式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 X^1 、 X^2 及び X^3 は前記と同じ意味を表し、 E^1 は脱離基 (例えば塩素、臭素、ヨウ素、メタンスルホニル基、トリフルオロメタンスルホニル基またはトルエンスルホニル基等) を表す。]

該反応は通常溶媒中、塩基の存在下で行われる。

反応に用いられる溶媒としては、例えばN、N-ジメチルホルムアミド等の酸アミド類、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル類、ジメチルスルホキシド、スルホラン等の有機硫黄類、1, 2-ジクロロエタン、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素類、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類及びそれらの混合物があげられる。

該反応に用いられる塩基としては、例えば水素化ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等の無機塩基、カリウム-*t*-ブトキシド等のアルカリ金属アルコキシド、リチウムジイソプロピルアミド等のアルカリ金属アミド類及び4-ジメチルアミノピリジン、1, 4-ジアザビシクロ[2. 2. 2]オクタン、1, 8-ジアザビシクロ[5. 4. 0]-7-ウンデセン等の有機塩基があげられる。

反応に用いられる塩基の量は、化合物 (a) 1 モルに対して通常 1 ~ 10 モルの割合である。

反応に用いられる化合物 (b) の量は、化合物 (a) 1 モルに対し、通常 1 ~ 10 モルの割合である。

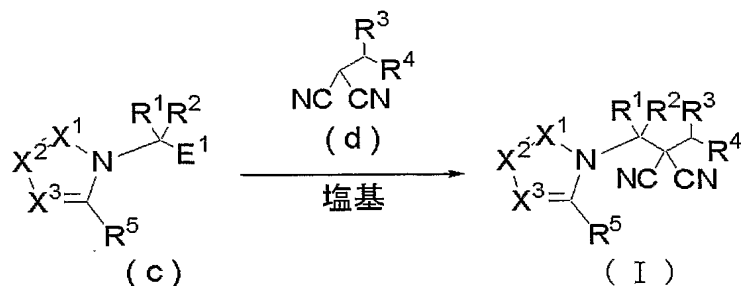
該反応の反応温度は通常 -20 ~ 100 °C の範囲であり、反応時間は通常 1 ~ 24 時間の範囲である。

反応終了後は、反応混合物を水に注加し、有機溶媒抽出してから、濃縮する等の後処理操作を行うことにより、式 (I) で示される本発明化合物を単離することができる。単離した式 (I) で示される本発明化合物は必要に応じてクロマトグラフィー、再結晶等で精製することもできる。

【0039】

(製造法 2)

化合物 (c) と化合物 (d) とを反応させる方法



[式中、 E^1 、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 X^1 、 X^2 及び X^3 は前記と同じ意味を表す。]

該反応は通常溶媒中、塩基の存在下で行われる。

反応に用いられる溶媒としては、例えばN、N-ジメチルホルムアミド等の酸アミド類、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル類、ジメチルスルホキシド、スルホラン等の有機硫黄類、1, 2-ジクロロエタン、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素類、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類及びそれらの混合物があげられる。

該反応に用いられる塩基としては、例えば水素化ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等の無機塩基、カリウム-*t*-ブトキシド等のアルカリ金属アルコキシド、リチウムジイソプロピルアミド等のアルカリ金属アミド類及び4-ジメチルアミノピリジン、1,4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン等の有機塩基があげられる。

反応に用いられる塩基の量は、化合物(c) 1モルに対して通常1~10モルの割合である。

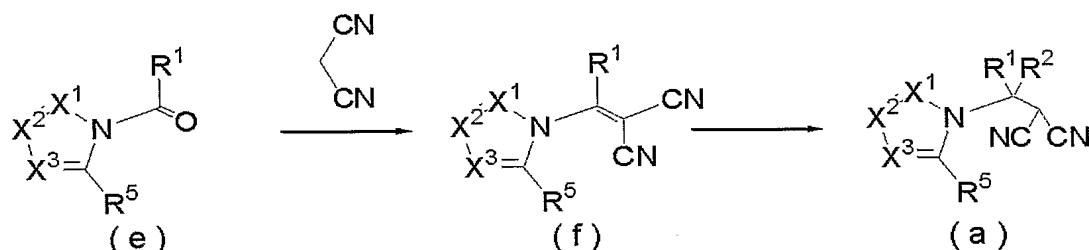
反応に用いられる化合物(d)の量は、化合物(c) 1モルに対し、通常1~10モルの割合である。

該反応の反応温度は通常-20~100℃の範囲であり、反応時間は通常1~24時間の範囲である。

反応終了後は、反応混合物を水に注加し、有機溶媒抽出してから、濃縮する等の後処理操作を行うことにより、式(I)で示される本発明化合物を単離することができる。単離した式(I)で示される本発明化合物は必要に応じてクロマトグラフィー、再結晶等で精製することもできる。

【0040】

(参考製造法1)



[式中、 R^1 、 R^2 、 R^5 、 X^1 、 X^2 及び X^3 は前記と同じ意味を表す。]

(第1工程)

化合物(f)は化合物(e)とマロノニトリルとを反応させることにより製造することができる。

該反応は通常溶媒中で行われる。反応に用いられる溶媒としては例えばN,N-ジメチルホルムアミド等の酸アミド類、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル類、クロロホルム、1,2-ジクロロエタン、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素類、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、メタノール、エタノール、イソプロパノール等のアルコール類及びそれらの混合物が挙げられる。

該反応は必要に応じて塩基存在下で行なわれるが、反応に用いられる塩基としては、例えば水酸化テトラブチルアンモニウム等が挙げられる。

反応に用いられる塩基の量は、化合物(e) 1モルに対して通常0.01~0.5モルの割合である。

反応に用いられるマロノニトリルの量は、化合物(e) 1モルに対して、通常1~10モルの割合である。

該反応の反応温度は、通常-20~200℃の範囲であり、反応時間は、通常1~24時間の範囲である。

該反応は、必要により反応によって生成する水を反応系外に除きながら行うこともできる。

反応終了後は、反応混合物を水に注加し、有機溶媒抽出してから、濃縮する等の後処理操作を行うことにより、化合物(f)を単離することができる。単離した化合物(f)は必要に応じてクロマトグラフィー、再結晶等で精製することもできる。

【0041】

(第2工程)

(1) R^2 がハロゲン原子で置換されていてもよいC1~C5アルキル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC2~C5アルケニル基又はハロゲン原子で置換されていてもよ

いアルケニル基である場合;

化合物 (a) は、化合物 (f) と有機金属化合物とを反応させることにより製造することができる。

該反応は通常溶媒中で行われる。

反応に用いられる溶媒としては、例えばジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル類、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類及びこれらの混合物が挙げられる。

反応に用いられる有機金属化合物としては、例えばヨウ化メチルマグネシウム、臭化エチルマグネシウム、臭化イソプロピルマグネシウム、臭化ビニルマグネシウム、臭化エチニルマグネシウム、ジメチルマグネシウム等の有機マグネシウム化合物、メチルリチウム等の有機リチウム化合物、ジエチル亜鉛等の有機亜鉛化合物及びトリフルオロメチル銅等の有機銅化合物が挙げられる。

反応に用いられる有機金属化合物の量は化合物 (f) 1 モルに対して通常 1 ~ 10 モルの割合である。

該反応は必要に応じて銅塩の存在下で行われる。反応に用いられる銅塩としては例えばヨウ化銅 (I)、臭化銅 (I) 等が挙げられ、反応に用いられる銅塩の量は化合物 (f) 1 モルに対して通常 0.05 ~ 1 モルの割合である。

該反応の反応温度は通常 -20 ~ 100 °C の範囲であり、反応時間通常 1 ~ 24 時間の範囲である。

反応終了後は、反応混合物を水に注加し、有機溶媒抽出してから、濃縮する等の後処理操作を行うことにより、化合物 (a) を単離することができる。単離した化合物 (a) は必要に応じてクロマトグラフィー、再結晶等で精製することもできる。

【0042】

(2) R^2 が水素原子である場合

化合物 (a) は、化合物 (f) を還元反応に付することにより製造することができる。

該還元反応は通常溶媒中で行われる。

反応に用いられる溶媒としては、例えばジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル類、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、メタノール、エタノール、プロパノール等のアルコール類、水及びそれらの混合物が挙げられる。

反応に用いられる還元剤としては例えば水素化ホウ素ナトリウムが挙げられる。

反応に用いられる還元剤の量は、化合物 (f) 1 モルに対して通常 0.25 ~ 2 モルの割合である。

該反応の反応温度は通常 0 ~ 50 °C の範囲であり、反応時間は通常瞬時 ~ 24 時間の範囲である。

反応終了後は、反応混合物を水に注加し、有機溶媒抽出してから、濃縮する等の後処理操作を行うことにより、化合物 (a) を単離することができる。単離した化合物 (a) は必要に応じてクロマトグラフィー、再結晶等で精製することもできる。

【0043】

(3) R^2 がシアノ基である場合

化合物 (a) は、化合物 (f) とシアン化物とを反応させることにより製造することができる。

該反応は通常溶媒中で行われる。

反応に用いられる溶媒としては、例えばジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル類、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類及びこれらの混合物が挙げられる。

反応に用いられるシアン化物塩としては、例えばテトラブチルアンモニウムシアニドが挙げられる。

反応に用いられるシアン化物の量は、化合物 (f) 1 モルに対して通常 1 ~ 10 モルの割合である。

該反応の反応温度の通常 -20 ~ 100 °C の範囲であり、反応時間は通常 1 ~ 24 時間の範囲である。

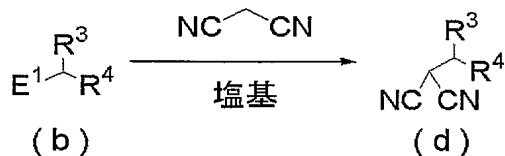
反応終了後は、反応混合物を水に注加し、有機溶媒抽出してから、濃縮する等の後処理

操作を行い、化合物 (a) を単離することができる。単離した化合物 (a) は必要に応じてクロマトグラフィー、再結晶等で精製することもできる。

【0044】

(参考製造法 2)

化合物 (d) は、例えば化合物 (b) とマロノニトリルとを反応させることにより製造することができる。



[式中、E¹、R³及びR⁴は前記と同じ意味を表す。]

該反応は通常溶媒中、塩基の存在下で行われる。

反応に用いられる溶媒としては、例えばN, N-ジメチルホルムアミド等の酸アミド類、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル類、ジメチルスルホキシド、スルホラン等の有機硫黄類、1, 2-ジクロロエタン、クロロベンゼン等のハロゲン原子化炭化水素類、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類及びそれらの混合物があげられる。

該反応に用いられる塩基としては、例えば水素化ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等の無機塩基、カリウム-tert-ブトキシド等のアルカリ金属アルコキシド、リチウムジイソプロピルアミドなどのアルカリ金属アミド類及びジメチルアミノピリジン、1, 4-ジアザビシクロ[2. 2. 2]オクタン、1, 8-ジアザビシクロ[5. 4. 0]-7-ウンデセン等の有機塩基があげられる。

反応に用いられる塩基の量は、化合物 (b) 1 モルに対して通常 1 ~ 10 モルの割合である。

反応に供されるマロノニトリルの量は、化合物 (b) 1 モルに対し、通常 1 ~ 10 モルの割合である。

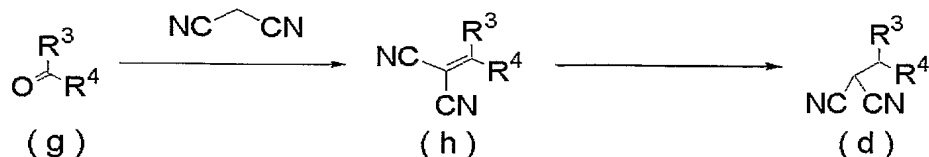
該反応の反応温度は通常 -20 ~ 100 °C の範囲であり、反応時間は通常 1 ~ 24 時間の範囲である。

反応終了後は、反応混合物を水に注加し、有機溶媒抽出してから、濃縮する等の後処理操作を行うことにより、化合物 (d) を単離することができる。単離した化合物 (d) は必要に応じてクロマトグラフィー、再結晶等で精製することもできる。

【0045】

(参考製造法 3)

化合物 (d) は、以下の方法により製造することもできる。



[式中、R³及びR⁴は前記と同じ意味を表す。]

(第 1 工程)

化合物 (h) は、化合物 (g) とマロノニトリルとを反応させることにより製造することができる。

該反応は通常溶媒中で行われる。反応に用いられる溶媒としては例えばN, N-ジメチルホルムアミド等の酸アミド類、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル類、クロロホルム、1, 2-ジクロロエタン、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素類、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、メタノール、エタノール、イソプロパノール等のアルコール類及びそれらの混合物が挙げられる。

該反応は必要に応じて塩基存在下で行なわれるが、反応に用いられる塩基としては、例えば水酸化テトラブチルアンモニウム等が挙げられる。

反応に用いられる塩基の量は、化合物 (g) 1 モルに対して通常 0.01 ~ 0.5 モルの割合である。

反応に用いられるマロノニトリルの量は、化合物 (g) 1 モルに対して、通常 1 ~ 10 モルの割合である。

該反応の反応温度は、通常 -20 ~ 200 °C の範囲であり、反応時間は、通常 1 ~ 24 時間の範囲である。

該反応は、必要により反応によって生成する水を反応系外に除きながら行うこともできる。

反応終了後は、反応混合物を水に注加し、有機溶媒抽出してから、濃縮する等の後処理操作を行うことにより、化合物 (h) を単離することができる。単離した化合物 (h) は必要に応じてクロマトグラフィー、再結晶等で精製することもできる。

(第 2 工程)

化合物 (d) は、化合物 (h) と還元剤とを反応させることにより製造することもできる。

該反応は通常溶媒中で行われる。

反応に用いられる溶媒としては、例えばメタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、*t*-ブチルアルコール等のアルコール類、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル類、1, 2-ジクロロエタン、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素類、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類及びそれらの混合物が挙げられる。

該反応に用いられる還元剤としては、例えば水素化ホウ素ナトリウム、水素化ホウ素リチウム及び水素化ジイソプロピルアルミニウム等が挙げられる。

反応に用いられる還元剤の量は還元剤の種類によっても異なるが、化合物 (h) 1 モルに対して通常 0.25 ~ 5 モルの割合である。

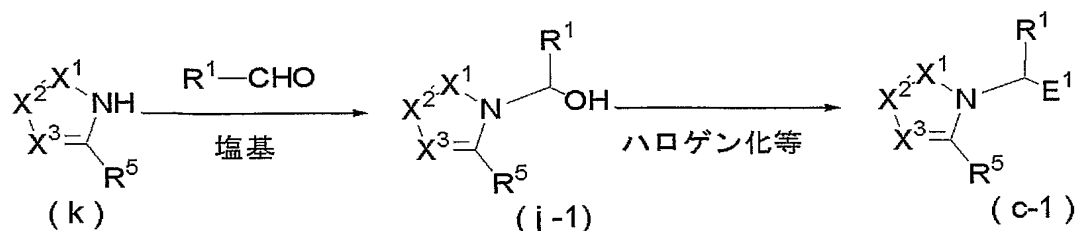
該反応の反応温度は通常 -20 ~ 100 °C の範囲であり、反応時間は通常 1 ~ 24 時間の範囲である。

反応終了後は、反応混合物を水に注加し、有機溶媒抽出してから濃縮する等の後処理操作を行うことにより化合物 (d) を単離することができる。単離した化合物 (d) は必要に応じてクロマトグラフィー、再結晶等で精製することもできる。

【0046】

(参考製造法 4)

化合物 (c) のうち、 R^2 が水素原子である化合物 (c) は例えば以下の方法により製造することができる。



[式中、 E^1 、 R^1 、 R^5 、 X^1 、 X^2 及び X^3 は前記と同じ意味を表す。]

(第 1 工程)

該反応は化合物 (c) と $R^1-\text{CHO}$ とを反応させることにより製造することができる。

該反応は溶媒の存在下又は非存在下で行われる。溶媒の存在下で行う場合に用いられる溶媒としては、例えばトルエン、ベンゼン等の芳香族炭化水素類、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素類及びこれらの混合物が挙げられる。

該反応は必要により、塩基の存在下で行われる。塩基の存在下で行う場合に用いられる塩基としては、例えばトリエチルアミン、エチルジイソプロピルアミン等の有機塩基が挙げられ、反応に用いられる塩基の量は、化合物 (c) 1 モルに対して、通常 0.5 ~ 5 モルの割合である。

反応に用いられる R^1-CHO の量は、化合物 (k) 1モルに対して、通常 1～10モルの割合である。

該反応の反応温度は通常 50～150℃の範囲であり、反応時間は通常 1～24時間の範囲である。

反応終了後は、反応混合物に必要な応じてアセトン等の有機溶媒を加えて濾過し、濾液を濃縮する等の後処理操作を行うことにより、化合物 (j-1) を単離することができる。単離した化合物 (d) は必要な応じてクロマトグラフィー、再結晶等で精製することもできる。

【0047】

(第2工程)

化合物 (c-1) は、化合物 (j-1) を通常ハロゲン化 (例えば、塩化チオニル、オキシ塩化リン等の酸ハロゲン化剤と反応させる方法が挙げられる。) 又はスルホネート化 (例えば、塩基存在下でトリフルオロメタンスルホン酸無水物、メタンスルホンクロリド、トルエンスルホン酸クロリド等を反応させる方法が挙げられる。) することにより製造することができる。

【0048】

化合物 (c)、(e)、(k) および (j-1) において、 X^1 、 X^2 及び X^3 が CR^6 である化合物は、例えば Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Hetarene I, Teil. 1, p. 556-779 に記載の方法に準じて合成することができる。

【0049】

化合物 (c)、(e)、(k) および (j-1) において、 X^1 が窒素原子であり、 X^2 、 X^3 が窒素原子である化合物は、例えば Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Hetarene III, Teil. 3, p. 399-710 に記載の方法に準じて合成することができる。

【0050】

化合物 (c)、(e)、(k) および (j-1) において、 X^2 が窒素原子であり、 X^1 及び X^3 が CR^6 である化合物は、例えば Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Hetarene III, Teil. 3, p. 1-192 に記載の方法に準じて合成することができる。

【0051】

化合物 (c)、(e)、(k) および (j-1) において、 X^1 及び X^2 が窒素原子であり、 X^3 が CR^6 である化合物は、例えば Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Hetarene III, Teil. 4, p. 305-389 に記載の方法に準じて合成することができる。

【0052】

化合物 (c)、(e)、(k) および (j-1) において、 X^1 及び X^3 が窒素原子であり、 X^2 が CR^6 である化合物は、例えば Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Hetarene III, Teil. 4, p. 479-586 に記載の方法に準じて合成することができる。

【0053】

化合物 (c)、(e)、(k) および (j-1) において、 X^1 、 X^2 及び X^3 が窒素原子である化合物は、例えば Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Hetarene III, Teil. 4, p. 664-777 に記載の方法に準じて合成することができる。

【0054】

本発明化合物が防除効力を示す有害生物としては、例えば有害昆虫類並びに有害ダニ類等の有害節足動物類及び有害線虫類が挙げられる。より具体的には例えば下記のもの挙げられる。

半翅目害虫: ヒメトビウンカ (Laodelphax striatellus)、トビイロウンカ (Nilaparvat

a lugens)、セジロウンカ (*Sogatella furcifera*) 等のウンカ類、ツマグロヨコバイ (*Nephotettix cincticeps*)、タイワンツマグロヨコバイ (*Nephotettix virescens*) 等のヨコバイ類、ワタアブラムシ (*Aphis gossypii*)、モモアカアブラムシ (*Myzus persicae*) 等のアブラムシ類、アオクサカメムシ (*Nezara antennata*)、ホソヘリカメムシ (*Riptortus clavatus*)、オオトゲシチャバネアオカメムシ (*Plautia stali*)、クサギカメムシ (*Halyomorpha mista*) ラホシカメムシ (*Eysarcoris lewisi*)、トゲシラホシカメムシ (*Eysarcoris parvus*)、等のカメムシ類、オンシツコナジラミ (*Trialeurodes vaporariorum*)、シルバーリーフコナジラミ (*Bemisia argentifolii*) 等のコナジラミ類、アカマルカイガラムシ (*Aonidiella aurantii*)、サンホーゼカイガラムシ (*Comstockaspis perniciosus*)、シトラススノースケール (*Unaspis citri*)、ルビーロウムシ (*Ceroplastes rubens*)、イセリヤカイガラムシ (*Icerya purchasi*) 等のカイガラムシ類、グンバイムシ類、キジラミ類等。

【0055】

鱗翅目害虫：ニカメイガ (*Chilo suppressalis*)、コブノメイガ (*Cnaphalocrocis medinalis*)、ワタノメイガ (*Notarcha derogata*)、ノシメマダラメイガ (*Plodia interpunctella*) 等のメイガ類、ハスモンヨトウ (*Spodoptera litura*)、アワヨトウ (*Pseudaletia separata*)、トリコプルシア属、ヘリオティス属、ヘリコベルパ属等のヤガ類、モンシロチョウ (*Pieris rapae*) 等のシロチョウ類、アドキソフィエス属、ナシヒメシンクイ (*Grapholita molesta*)、コドリング (*Cydia pomonella*) 等のハマキガ類、モモシンクイ (*Carposina niponensis*) 等のシンクイガ類、リオネティア属等のハモグリガ類、リマントリア属、ユープロクティス属等のドクガ類、コナガ (*Plutella xylostella*) 等のスガ類、ワタアカミムシ (*Pectinophora gossypiella*) 等のキバガ類、アメリカシロヒトリ (*Hyphantria cunea*) 等のヒトリガ類、イガ (*Tinea translucens*)、コイガ (*Tineola bisselliella*) 等のヒロズコガ類等。

【0056】

双翅目害虫：アカイエカ (*Culex pipiens pallens*)、コガタアカイエカ (*Culex tritaeniorhynchus*)、ネッタイエカ (*Culex quinquefasciatus*) 等のイエカ類、ネッタイシマカ (*Aedes aegypti*)、ヒトスジシマカ (*Aedes albopictus*) 等のエーデス属、(*Anopheles sinensis*) 等のアノフェレス属、ユスリカ類、イエバエ (*Musca domestica*)、オオイエバエ (*Muscina stabulans*) 等のイエバエ類、クロバエ類、ニクバエ類、ヒメイエバエ類、タネバエ (*Delia platura*)、タマネギバエ (*Delia antiqua*) 等のハナバエ類、ミバエ類、ショウジョウバエ類、チョウバエ類、ブユ類、アブ類、サシバエ類、ハモグリバエ類等。

【0057】

鞘翅目害虫：ウエスタンコーンルートワーム (*Diabrotica virgifera virgifera*)、サザンコーンルートワーム (*Diabrotica undecimpunctata howardi*) 等のコーンルートワーム類、ドウガネブイブイ (*Anomala cuprea*)、ヒメコガネ (*Anomala rufocuprea*) 等のコガネムシ類、メイズウィービル (*Sitophilus zeamais*)、イネミズゾウムシ (*Lissorhoptrus oryzophilus*)、アズキゾウムシ (*Callosobruchus chienensis*) 等のゾウムシ類、チャイロコメノゴミムシダマシ (*Tenebrio molitor*)、コクヌストモドキ (*Tribolium castaneum*) 等のゴミムシダマシ類、イネドロオイムシ (*Oulema oryzae*)、ウリハムシ (*Aulacophora femoralis*)、キスジノミハムシ (*Phyllotreta striolata*)、コロラドハムシ (*Leptinotarsa decemlineata*) 等のハムシ類、シバンムシ類、ニジュウヤホシテントウ (*Epilachna vigintioctopunctata*) 等のエビラクナ類、ヒラタキクイムシ類、ナガシンクイムシ類、カミキリムシ類、アオバアリガタハネカクシ (*Paederus fuscipes*) 等。

【0058】

ゴキブリ目害虫：チャバネゴキブリ (*Blattella germanica*)、クロゴキブリ (*Periplaneta fuliginosa*)、ワモンゴキブリ (*Periplaneta americana*)、トビイロゴキブリ (*Periplaneta brunnea*)、トウヨウゴキブリ (*Blatta orientalis*) 等。

【0059】

アザミウマ目害虫: ミナミキイロアザミウマ (*Thrips palmi*)、ネギアザミウマ (*Thrips tabaci*)、ミカンキイロアザミウマ (*Frankliniella occidentalis*)、ヒラズハナアザミウマ (*Frankliniella intonsa*) 等。

膜翅目害虫: アリ類、スズメバチ類、アリガタバチ類、ニホンカブラバチ (*Athalia japonica*) 等のハバチ類等。

【0060】

直翅目害虫: ケラ類、バッタ類等。

隠翅目害虫: ネコノミ (*Ctenocephalides felis*)、イヌノミ (*Ctenocephalides canis*)、ヒトノミ (*Pulex irritans*)、ケオプスネズミノミ (*Xenopsylla cheopis*) 等。

シラミ目害虫: コロモジラミ (*Pediculus humanus corporis*)、ケジラミ (*Phthirus pubis*)、ウシジラミ (*Haematopinus eurysternus*)、ヒツジジラミ (*Dalmalinia ovis*) 等。

シロアリ目害虫: ヤマトシロアリ (*Reticulitermes speratus*)、イエシロアリ (*Coptotermes formosanus*) 等。

【0061】

ダニ目害虫: ナミハダニ (*Tetranychus urticae*)、カンザワハダニ (*Tetranychus kanzawai*)、ミカンハダニ (*Panonychus citri*)、リンゴハダニ (*Panonychus ulmi*)、オリゴニカス属等のハダニ類、ミカンサビダニ (*Aculops pelekassi*)、リンゴサビダニ (*Aculus schlechtendali*) 等のフシダニ類、チャノホコリダニ (*Polyphagotarsonemus latus*) 等のホコリダニ類、ヒメハダニ類、ケナガハダニ類、フタトゲチマダニ (*Haemaphysalis longicornis*)、ヤマトチマダニ (*Haemaphysalis flava*)、タイワンカクマダニ (*Dermacentor taiwanicus*)、ヤマトマダニ (*Ixodes ovatus*)、シュルツマダニ (*Ixodes persulcatus*)、オウシマダニ (*Boophilus microplus*) 等のマダニ類、ケナガコナダニ (*Tyrophagus putrescentiae*) 等のコナダニ類、コナヒョウヒダニ (*Dermatophagoides farinae*)、ヤケヒョウヒダニ (*Dermatophagoides pteromyssus*) 等のヒョウヒダニ類、ホソツメダニ (*Cheyletus eruditus*)、クワガタツメダニ (*Cheyletus malaccensis*)、ミナミツメダニ (*Cheyletus moorei*) 等のツメダニ類、ワクモ類等。

クモ類: カバキコマチグモ (*Chiracanthium japonicum*)、セアカゴケグモ (*Latrodectus hasseltii*) 等。

【0062】

唇脚綱類: ゲジ (*Thereuonema hilgendorfi*)、トビズムカデ (*Scolopendra subspinipes*) 等。

倍脚綱類: ヤケヤスデ (*Oxidus gracilis*)、アカヤスデ (*Nedyopus tambanus*) 等。

等脚目類: オカダンゴムシ (*Armadillidium vulgare*) 等。

腹足綱類: チャコウラナメクジ (*Limax marginatus*)、キイロコウラナメクジ (*Limax flavus*) 等。

線虫類: ミナミネグサレセンチュウ (*Pratylenchus coffeae*)、キタネグサレセンチュウ (*Pratylenchus fallax*)、ダイズシストセンチュウ (*Heterodera glycines*)、ジャガイモシストセンチュウ (*Globodera rostochiensis*)、キタネコブセンチュウ (*Meloidogyne hapla*)、サツマイモネコブセンチュウ (*Meloidogyne incognita*) 等。

【0063】

本発明の有害生物防除剤は本発明化合物そのものでもよいが、通常は固体担体、液体担体及び又はガス状担体と混合し、更に必要に応じて界面活性剤その他の製剤用補助剤を添加して、乳剤、油剤、シャンプー剤、フロアブル剤、粉剤、水和剤、粒剤、ペースト状製剤、マイクロカプセル製剤、泡沫剤、エアゾール製剤、炭酸ガス製剤、錠剤、樹脂製剤等の形態に製剤化されたものである。これらの製剤は、毒餌、蚊取り線香、電気蚊取りマット、燻煙剤、燻蒸剤、シートに加工されて、使用されることもある。

これらの製剤は、本発明化合物を通常 0.1 ~ 95 重量%含有する。

【0064】

製剤化の際に用いられる固体担体としては、例えば粘土類 (カオリンクレー、珪藻土、ベントナイト、フバサミクレー、酸性白土等)、合成含水酸化珪素、タルク、セラミック

、その他の無機鉱物（セリサイト、石英、硫黄、活性炭、炭酸カルシウム、水和シリカ等）、化学肥料（硫酸、燐安、硝安、塩安、尿素等）等の微粉末及び粒状物が挙げられる。

【0065】

液体担体としては、例えば芳香族または脂肪族炭化水素類（キシレン、トルエン、アルキルナフタレン、フェニルキシリルエタン、ケロシン、軽油、ヘキサン、シクロヘキサン等）、ハロゲン化炭化水素類（クロロベンゼン、ジクロロメタン、ジクロロエタン、トリクロロエタン等）、アルコール類（メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、ブタノール、ヘキサノール、エチレングリコール等）、エーテル類（ジエチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等）、エステル類（酢酸エチル、酢酸ブチル等）、ケトン類（アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等）、ニトリル類（アセトニトリル、イソブチロニトリル等）、スルホキシド類（ジメチルスルホキシド等）、酸アミド類（N，N-ジメチルホルムアミド、N，N-ジメチルアセトアミド等）、植物油（大豆油、綿実油等）、植物精油（オレンジ油、ヒソップ油、レモン油等）および水などが挙げられる。

【0066】

ガス状担体としては、例えばブタンガス、フロンガス、液化石油ガス（LPG）、ジメチルエーテル、炭酸ガス等を挙げることができる。

【0067】

界面活性剤としては、例えばアルキル硫酸エステル塩、アルキルスルホン酸塩、アルキルアリアルスルホン酸塩、アルキルアリアルエーテル類及びそのポリオキシエチレン化物、ポリエチレングリコールエーテル類、多価アルコールエステル類及び糖アルコール誘導体が挙げられる。

【0068】

その他の製剤用補助剤としては、固着剤、分散剤及び安定剤等、具体的には例えばカゼイン、ゼラチン、多糖類（澱粉、アラビアガム、セルロース誘導体、アルギン酸等）、リグニン誘導体、ベントナイト、糖類、合成水溶性高分子（ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリアクリル酸類等）、PAP（酸性リン酸イソプロピル）、BHT（2，6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール）、BHA（2-tert-ブチル-4-メトキシフェノールと3-tert-ブチル-4-メトキシフェノールとの混合物）、植物油、鉱物油、脂肪酸及び脂肪酸エステルが挙げられる。

【0069】

樹脂製剤の基材としては、例えば塩化ビニル系重合体、ポリウレタン等を挙げることができ、これらの基材には必要によりフタル酸エステル類（フタル酸ジメチル、フタル酸ジオクチル等）、アジピン酸エステル類、ステアリン酸等の可塑剤が添加されていてもよい。樹脂製剤は該基材中に化合物を通常の混練装置を用いて混練した後、射出成型、押出成型、プレス成型等により成型することにより得られ、必要により更に成型、裁断等の工程を経て、板状、フィルム状、テープ状、網状、ひも状等の樹脂製剤に加工できる。これらの樹脂製剤は、例えば動物用首輪、動物用イヤータグ、シート製剤、誘引ひも、園芸用支柱として加工される。

【0070】

毒餌の基材としては、例えば穀物粉、植物油、糖、結晶セルロース等が挙げられ、更に必要に応じて、ジブチルヒドロキシトルエン、ノルジヒドロゲアイアレチン酸等の酸化防止剤、デヒドロ酢酸等の保存料、トウガラシ末等の子供やペットによる誤食防止剤、チーズ香料、タマネギ香料ピーナッツオイル等の害虫誘引性香料等が添加される。

【0071】

本発明の有害生物防除剤は、例えば有害生物に直接、及び／または有害生物の生息場所（植物体、動物体、土壌等）に施用することにより用いられる。

【0072】

本発明の有害生物防除剤を農林害虫の防除に用いる場合は、その施用量は有効成分量として通常 $1 \sim 10000 \text{ g/ha}$ 、好ましくは $10 \sim 1000 \text{ g/ha}$ である。乳剤、水和剤、フロアブル剤、マイクロカプセル製剤等は通常有効成分濃度が $1 \sim 10000 \text{ ppm}$ となるように水で希釈して使用し、粉剤、粒剤等は通常そのまま使用する。これらの製剤を有害生物から保護すべき植物に対して直接散布してもよい。これらの製剤を土壌に処理することにより土壌に棲息する有害生物を防除することもでき、またこれらの製剤を植物を植え付ける前の苗床に処理したり、植付時に植穴や株元に処理することもできる。さらに、本発明の有害生物防除剤のシート製剤を植物に巻き付けたり、植物の近傍に設置したり、株元の土壌表面に敷くなどの方法でも施用することができる。

【0073】

本発明の有害生物防除剤を防疫用として用いる場合は、その施用量は空間に適用するときは有効成分量として通常 $0.001 \sim 10 \text{ mg/m}^3$ であり、平面に適用するときは $0.001 \sim 100 \text{ mg/m}^2$ である。乳剤、水和剤、フロアブル剤等は通常有効成分濃度が $0.01 \sim 10000 \text{ ppm}$ となるように水で希釈して施用し、油剤、エアゾール、燻煙剤、毒餌等は通常そのまま施用する。

本発明の有害生物防除剤をウシ、ウマ、ブタ、ヒツジ、ヤギ、ニワトリ用の家畜、イヌ、ネコ、ラット、マウス等の小動物の外部寄生虫防除に用いる場合は、獣医学的に公知の方法で動物に使用することができる。具体的な使用方法としては、全身抑制 (systemic control) を目的にする場合には、例えば錠剤、飼料混入、坐薬、注射 (筋肉内、皮下、静脈内、腹腔内等) により投与され、非全身的抑制 (non-systemic control) を目的とする場合には、例えば油剤若しくは水性液剤を噴霧する、ポアオン (pour-on) 処理若しくはスポットオン (spot-on) 処理を行う、シャンプー製剤で動物を洗う又は樹脂製剤を首輪や耳札にして動物に付ける等の方法により用いられる。動物体に投与する場合の本発明化合物の量は、通常動物の体重 1 kg に対して、 $0.1 \sim 1000 \text{ mg}$ の範囲である。

【0074】

本発明の有害生物防除剤は他の殺虫剤、殺線虫剤、殺ダニ剤、殺菌剤、除草剤、植物生長調節剤、共力剤、肥料、土壌改良剤、動物用飼料等と混用又は併用することもできる。

【0075】

かかる他の殺虫剤、殺ダニ剤の有効成分としては、例えば、アレスリン、テトラメスリン、プラレトリン、フェノトリン、レスメトリン、シフェノトリン、ベルメトリン、シベルメトリン、アルファシベルメトリン、ゼータシベルメトリン、デルタメトリン、トラロメトリン、シフルトリン、ベータシフルトリン、シハロトリン、ラムダシハロトリン、フラメトリン、イミプロトリン、エトフェンプロクス、フェンバレレート、エスフェンバレレート、フェンプロパトリン、シラフルオフエン、ビフェントリン、トランスフルスリン、フルシトリネート、タウフルバリネート、アクリナトリン、テフルトリン等のピレスロイド化合物、ジクロルボス、フェニトロチオン、シアノホス、プロフェノホス、スルプロホス、フェントエート、イソキサチオン、テトラクロロビンホス、フェンチオン、クロルピリホス、ダイアジノン、アセフェート、テルブホス、フォレート、クロルエトキシホス、ホスチアゼート、エトプロホス、カズサホス、メチダチオン等の有機燐化合物、プロポキサー、カルバリル、メトキサジアゾン、フェノブカルブ、メソミル、チオジカルブ、アラニカルブ、ベンフラカルブ、オキサミル、アルジカルブ、メチオカルブ等のカーバメート化合物、ルフエヌロン、クロルフルアズロン、ヘキサフルムロン、ジフルベンズロン、トリフルムロン、テフルベンズロン、フルフェノクスロン、フルアズロン、ノバルロン、トリアズロン等のベンゾイルフェニルウレア化合物、ピリプロキシフェン、メトブレン、ハイドロブレン、フェノキシカルブ等の幼若ホルモン様物質、アセタミプリド、ニテンピラム、チアクロプリド、チアメトキサム、ジノテフラン等のネオニコチノイド系化合物、アセトプロール、エチプロール等のN-フェニルピラゾール系化合物、テブフェノジド、クロマフェノジド、メトキシフェノジド、ハロフェノジド等のベンゾイルヒドラジン化合物、ジアフェンチウロン、ピメトロジン、フロニカミド、トリアザメート、ブプロフェジン、スピノサド、エマメクチン安息香酸塩、クロルフェナピル、インドキサカルブMP、ピリ

ダリル、シロマジン、フェンピロキシメート、テブフェンピラド、トルフェンピラド、ピリダベン、ピリミジフェン、フルアクリピリム、エトキサゾール、フェナザキン、アセキノシル、ヘキシチアゾクス、クロフェンテジン、酸化フェンブタスズ、ジコホル、プロパルギット、エバーメクチン、ミルベメクチン、アミトラズ、カルタップ、ベンスルタップ、チオシクラム、エンドスルファン、スピロジクロフェン、スピロメシフェン及びアザジラクチンがあげられる。

【0076】

かかる他の殺菌剤の有効成分としては、例えば、アゾキシストロビン等のストロビルリン化合物、トリクロホスメチル等の有機リン化合物、トリフルミゾール、ペフラゾエート、ジフェノコナゾール等のアゾール化合物、フサライド、フルトラニル、バリダマイシン、プロベナゾール、ジクロメジン、ペンシクロン、ダゾメット、カスガマイシン、IBP、ピロキロン、オキシリニック酸、トリシクラゾール、フェリムゾン、メプロニル、EDDP、イソプロチオラン、カルプロパミド、ジクロシメット、フラメトピル、フルジオキシニル、プロシミドン及びジエトフェンカルブがあげられる。

【実施例】

【0077】

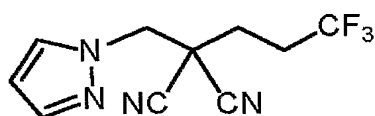
次に、本発明を製造例、製剤例及び試験例等によりさらに説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

まず、本発明化合物の製造例を示す。

【0078】

製造例 1

1-(クロロメチル)-1H-ピラゾール塩酸塩 0.76 g 及び (3, 3, 3-トリフルオロプロピル) マロノニトリル 0.81 g を N, N-ジメチルホルムアミド 10 ml に溶解し、氷冷下撹拌した該溶液に炭酸カリウム 1.38 g を加え、さらに室温で 5 時間撹拌した。反応混合物に水を加え、メチルト-ブチルエーテル (以下、MTBE と記載する場合もある。) で抽出した。有機層を水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、ろ過し、減圧下濃縮した。残渣をヘキサン-酢酸エチルで再結晶し、下式で示される (1H-ピラゾール-1-イルメチル) (3, 3, 3-トリフルオロプロピル) マロノニトリル



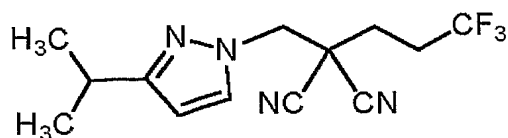
(以下、本発明化合物 (1) と記す。) 0.36 g を得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, δ (ppm)) : 2.21-2.27 (2H, m)、2.47-2.59 (2H, m)、4.76 (2H, s)、6.42 (1H, t)、7.63-7.64 (2H, m)

【0079】

製造例 2

3-*i*-プロピル-1-(クロロメチル)-1H-ピラゾール塩酸塩 0.77 g 及び (3, 3, 3-トリフルオロプロピル) マロノニトリル 0.64 g を N, N-ジメチルホルムアミド 8 ml に溶解し、氷冷下撹拌した該溶液に炭酸カリウム 1.54 g を加え、さらに室温で一晩撹拌した。反応混合物に水を加え、MTBE で抽出した。有機層を水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、ろ過し、減圧下濃縮した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付した後、ヘキサン-酢酸エチルで再結晶し、下式で示される [(3-*i*-プロピル-1H-ピラゾール-1-イル)メチル] (3, 3, 3-トリフルオロプロピル) マロノニトリル



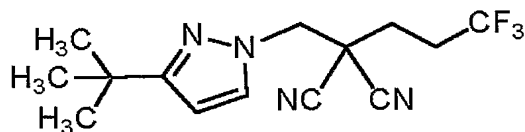
(以下、本発明化合物(2)と記す。) 0.42 gを得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, δ (ppm)) : 1.24 (6H, d)、2.20–2.24 (2H, m)、2.47–2.58 (2H, m)、2.93–3.00 (2H, m)、4.34 (2H, s)、6.20 (1H, d)、7.50 (1H, d)

【0080】

製造例 3

3-tert-ブチル-1-(クロロメチル)-1H-ピラゾール塩酸塩 1.16 g 及び (3, 3, 3-トリフルオロプロピル) マロノニトリル 0.98 g を N, N-ジメチルホルムアミド 17 ml に溶解し、氷冷下撹拌した該溶液に炭酸カリウム 1.54 g を加え、さらに室温で一晩撹拌した。反応混合物に水を加え、MTBE で抽出した。有機層を水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、ろ過し、減圧下濃縮した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付し、下式で示される [(3-tert-ブチル-1H-ピラゾール-1-イル) メチル] (3, 3, 3-トリフルオロプロピル) マロノニトリル



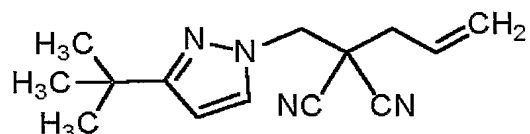
(以下、本発明化合物(3)と記す。) 0.63 gを得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, δ (ppm)) : 1.28 (9H, s)、2.19–2.24 (2H, m)、2.48–2.57 (2H, m)、4.64 (2H, s)、6.23 (1H, d)、7.49 (1H, d)

【0081】

製造例 4

3-tert-ブチル-1-(クロロメチル)-1H-ピラゾール塩酸塩 1.24 g 及び アリルマロノニトリル 0.63 g を N, N-ジメチルホルムアミド 18 ml に溶解し、氷冷下撹拌した該溶液にカリウム 1.63 g を加え、さらに室温で一晩撹拌した。反応混合物に水を加え、MTBE で抽出した。有機層を水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、ろ過し、減圧下濃縮した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付し、下式で示されるアリル [(3-tert-ブチル-1H-ピラゾール-1-イル) メチル] マロノニトリル



(以下、本発明化合物(4)と記す。) 0.38 gを得た。

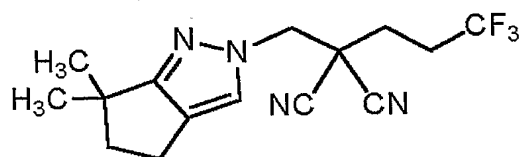
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, δ (ppm)) : 1.30 (9H, s)、2.69 (2H, dd)、4.58 (2H, s)、5.45–5.51 (2H, m)、5.88–5.99 (1H, m)、6.21 (1H, d)、7.48 (1H, d)

【0082】

製造例 5

2-(クロロメチル)-6, 6-ジメチル-2, 4, 5, 6-テトラヒドロシクロペンタ[c]ピラゾール塩酸塩 0.58 g 及び (3, 3, 3-トリフルオロプロピル) マロノニトリル 0.43 g を N, N-ジメチルホルムアミド 8 ml に溶解し、氷冷下撹拌した該溶液に炭酸カリウム 0.73 g を加え、さらに室温で一晩撹拌した。反応混合物に水を加え、MTBE で抽出した。有機層を水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、ろ過し、減圧下濃縮した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付し、下式で示され

る [(6, 6-ジメチル-5, 6-ジヒドロシクロペンタ[c]ピラゾール-2 (4H)-イル)メチル] (3, 3, 3-トリフルオロプロピル) マロノニトリル



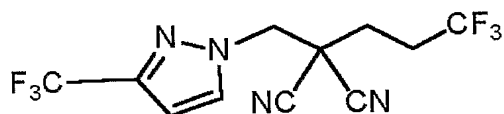
(以下、本発明化合物 (5) と記す。) 0.27 g を得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, δ (ppm)) : 1.24 (6H, s) 2.15-2.23 (4H, m), 2.42-2.65 (4H, m), 5.97 (2H, s), 7.15 (1H, s)

【0083】

製造例 6

1-((クロロメチル)-3-((トリフルオロメチル)-1H-ピラゾール-1-イル)メチル) (3, 3, 3-トリフルオロプロピル) マロノニトリル 1.44 g 及び (3, 3, 3-トリフルオロプロピル) マロノニトリル 1.30 g を N, N-ジメチルホルムアミド 16 ml に溶解し、氷冷下撹拌した該溶液に炭酸カリウム 2.21 g を加え、さらに室温で一晩撹拌した。反応混合物に水を加え、MTBE で抽出した。有機層を水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、ろ過し、減圧下濃縮した。残渣をヘキサン-酢酸エチルで再結晶し、下式で示される {[3-((トリフルオロメチル)-1H-ピラゾール-1-イル)メチル] (3, 3, 3-トリフルオロプロピル) マロノニトリル}



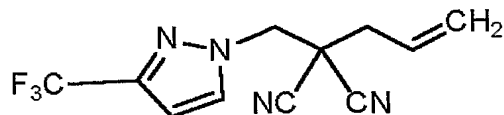
(以下、本発明化合物 (6) と記す。) 0.87 g を得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, δ (ppm)) : 2.25-2.29 (2H, m), 2.50-2.61 (2H, m), 4.75 (2H, s), 6.70 (1H, s), 7.72 (1H, s)

【0084】

製造例 7

1-((クロロメチル)-3-((トリフルオロメチル)-1H-ピラゾール-1-イル)メチル) アリル マロノニトリル 0.76 g を N, N-ジメチルホルムアミド 21 ml に溶解し、氷冷下撹拌した該溶液に炭酸カリウム 1.99 g を加え、さらに室温で一晩撹拌した。反応混合物に水を加え、MTBE で抽出した。有機層を水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、ろ過し、減圧下濃縮した。残渣をヘキサン-酢酸エチルで再結晶し、下式で示されるアリル {[3-((トリフルオロメチル)-1H-ピラゾール-1-イル)メチル] マロノニトリル}



(以下、本発明化合物 (7) と記す。) 0.57 g を得た。

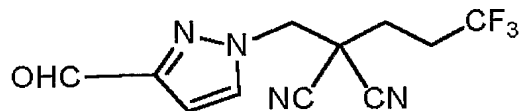
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, δ (ppm)) : 2.74 (2H, d), 4.69 (2H, s), 5.49-5.54 (2H, m), 5.87-5.98 (1H, m), 6.67 (1H, s), 7.71 (1H, s)

【0085】

製造例 8

1-クロロメチル-3-ピラゾールカルバアルデヒド塩酸塩 1.57 g 及び (3, 3, 3-トリフルオロプロピル) マロノニトリル 1.52 g を N, N-ジメチルホルムアミド 30 ml に溶解し、氷冷下撹拌した該溶液に炭酸カリウム 2.76 g を加え、さらに室温

で5時間撹拌した。反応混合物に水を加え、MTBEで抽出した。有機層を水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、ろ過し、減圧下濃縮した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付し、下式で示される [(3-ホルミル-1H-ピラゾール-1-イル)メチル] (3, 3, 3-トリフルオロプロピル) マロノニトリル



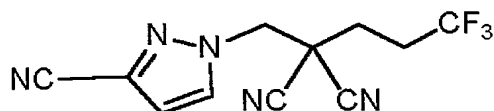
(以下、本発明化合物 (8) と記す。) 0.05 g を得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, δ (ppm)) : 2.28–2.34 (2H, m)、2.52–2.63 (2H, m)、4.77 (2H, s)、6.93 (1H, s)、7.70 (1H, s)、9.99 (1H, s)

【0086】

製造例 9

1-(クロロメチル)-1H-ピラゾール-3-カルボニトリル 1.00 g 及び (3, 3, 3-トリフルオロプロピル) マロノニトリル 1.15 g を N, N-ジメチルホルムアミド 21 ml に溶解し、氷冷下撹拌した該溶液に炭酸カリウム 1.96 g を加え、さらに室温で5時間撹拌した。反応混合物に水を加え、MTBEで抽出した。有機層を水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、ろ過し、減圧下濃縮した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付し、下式で示される [(3-シアノ-1H-ピラゾール-1-イル)メチル] (3, 3, 3-トリフルオロプロピル) マロノニトリル



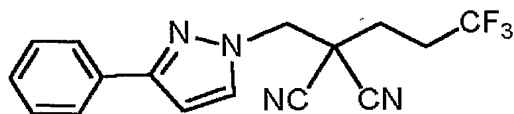
(以下、本発明化合物 (9) と記す。) 1.11 g を得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, δ (ppm)) : 2.23–2.27 (2H, m)、2.49–2.60 (2H, m)、4.75 (2H, s)、7.60 (1H, s)、7.66 (1H, s)

【0087】

製造例 10

1-(クロロメチル)-3-フェニル-1H-ピラゾール塩酸塩 2.01 g 及び (3, 3, 3-トリフルオロプロピル) マロノニトリル 1.42 g を N, N-ジメチルホルムアミド 27 ml に溶解し、氷冷下撹拌した該溶液に炭酸カリウム 2.43 g を加え、さらに室温で一晩撹拌した。反応混合物に水を加え、MTBEで抽出した。有機層を水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、ろ過し、減圧下濃縮した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付し、下式で示される [(3-フェニル-1H-ピラゾール-1-イル)メチル] (3, 3, 3-トリフルオロプロピル) マロノニトリル



(以下、本発明化合物 (10) と記す。) 0.66 g を得た。

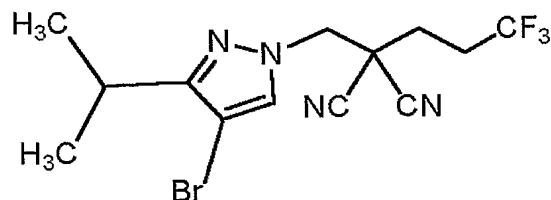
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, δ (ppm)) : 2.33–2.37 (2H, m)、2.53–2.62 (2H, m)、4.73 (2H, s)、6.70 (1H, d)、7.33–7.44 (3H, m)、7.64 (1H, d)、7.78–7.80 (2H, m)

【0088】

製造例 11

4-ブromo-3-イ-プロピル-1-(クロロメチル)-1H-ピラゾール塩酸塩 1.38 g 及び (3, 3, 3-トリフルオロプロピル) マロノニトリル 0.81 g を N, N-

ジメチルホルムアミド15mlに溶解し、氷冷下撹拌した該溶液に炭酸カリウム1.38gを加え、さらに室温で一晩撹拌した。反応混合物に水を加え、MTBEで抽出した。有機層を水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、ろ過し、減圧下濃縮した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付し、下式で示される[(4-ブロモ-3-イ-ブチル-1H-ピラゾール-1-イル)メチル](3,3,3-トリフルオロプロピル)マロノニトリル



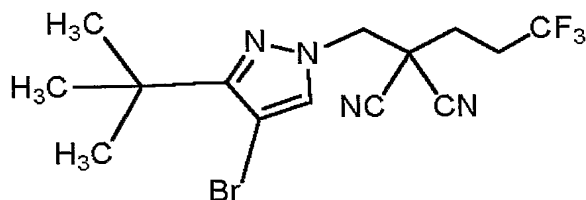
(以下、本発明化合物(11)と記す。)0.91gを得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, δ (ppm)) : 1.25 (6H, d), 2.20–2.29 (2H, m), 2.51–2.58 (2H, m), 3.00–3.06 (2H, m), 4.60 (2H, s), 7.56 (1H, s)

【0089】

製造例12

4-ブロモ-3-tert-ブチル-1-(クロロメチル)-1H-ピラゾール塩酸塩1.85g及び(3,3,3-トリフルオロプロピル)マロノニトリル1.18gをN,N-ジメチルホルムアミド21mlに溶解し、氷冷下撹拌した該溶液に炭酸カリウム2.02gを加え、さらに室温で一晩撹拌した。反応混合物に水を加え、MTBEで抽出した。有機層を水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、ろ過し、減圧下濃縮した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付し、下式で示される[(4-ブロモ-3-tert-ブチル-1H-ピラゾール-1-イル)メチル](3,3,3-トリフルオロプロピル)マロノニトリル



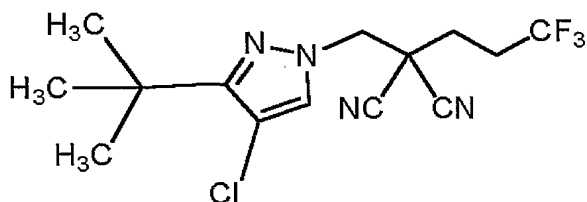
(以下、本発明化合物(12)と記す。)1.91gを得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, δ (ppm)) : 1.38 (9H, s), 2.20–2.23 (2H, m), 2.49–2.61 (2H, m), 4.57 (2H, s), 7.57 (1H, s)

【0090】

製造例13

4-クロロ-3-tert-ブチル-1-(クロロメチル)-1H-ピラゾール塩酸塩0.98g及び(3,3,3-トリフルオロプロピル)マロノニトリル0.65gをN,N-ジメチルホルムアミド12mlに溶解し、氷冷下撹拌した該溶液に炭酸カリウム1.11gを加え、さらに室温で一晩撹拌した。反応混合物に水を加え、MTBEで抽出した。有機層を水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、ろ過し、減圧下濃縮した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付し、下式で示される[(4-クロロ-3-tert-ブチル-1H-ピラゾール-1-イル)メチル](3,3,3-トリフルオロプロピル)マロノニトリル



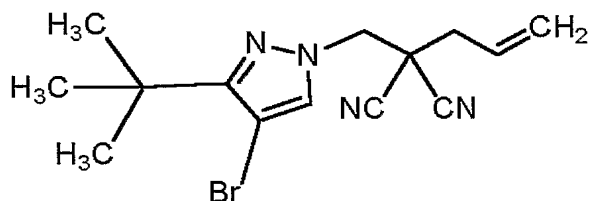
(以下、本発明化合物(13)と記す。) 0.40 gを得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, δ (ppm)) : 1.36 (9H, s), 2.20–2.24 (2H, m), 2.49–2.61 (2H, m), 4.56 (2H, s), 7.54 (1H, s)

【0091】

製造例 14

4-ブロモ-3-tert-ブチル-1-(クロロメチル)-1H-ピラゾール塩酸塩 1.84 g 及びアリルマロノニトリル 0.77 g を N, N-ジメチルホルムアミド 21 ml に溶解し、氷冷下撹拌した該溶液に炭酸カリウム 2.02 g を加え、さらに室温で一晩撹拌した。反応混合物に水を加え、MTBE で抽出した。有機層を水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、ろ過し、減圧下濃縮した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付し、下式で示されるアリル[(4-ブロモ-3-tert-ブチル-1H-ピラゾール-1-イル)メチル]マロノニトリル



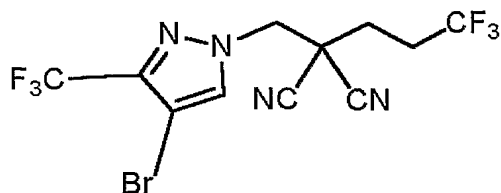
(以下、本発明化合物(14)と記す。) 0.84 gを得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, δ (ppm)) : 1.40 (9H, s), 2.71 (2H, d), 4.51 (2H, s), 5.43–5.52 (2H, m), 5.87–5.98 (1H, m), 7.56 (1H, s)

【0092】

製造例 15

4-ブロモ-1-(クロロメチル)-3-トリフルオロメチル-1H-ピラゾール 1.67 g 及び (3, 3, 3-トリフルオロプロピル)マロノニトリル 1.03 g を N, N-ジメチルホルムアミド 18 ml に溶解し、氷冷下撹拌した該溶液に炭酸カリウム 1.74 g を加え、さらに室温で一晩撹拌した。反応混合物に水を加え、MTBE で抽出した。有機層を水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、ろ過し、減圧下濃縮した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付し、下式で示される[(4-ブロモ-3-トリフルオロメチル-1H-ピラゾール-1-イル)メチル](3, 3, 3-トリフルオロプロピル)マロノニトリル



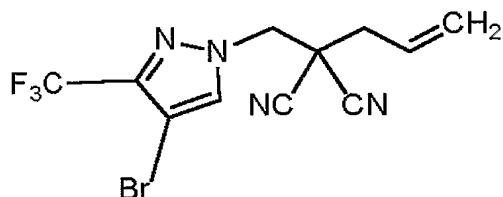
(以下、本発明化合物(15)と記す。) 0.97 gを得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, δ (ppm)) : 2.25–2.30 (2H, m), 2.49–2.62 (2H, m), 4.70 (2H, s), 7.77 (1H, s)

【0093】

製造例 16

4-ブロモ-1-(クロロメチル)-3-(トリフルオロメチル)-1H-ピラゾール
1.67 g 及び アリルマロノニトリル 0.67 g を N, N-ジメチルホルムアミド 18 ml に溶解し、氷冷下撹拌した該溶液に炭酸カリウム 1.74 g を加え、さらに室温で一晩撹拌した。反応混合物に水を加え、MTBE で抽出した。有機層を水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、ろ過し、減圧下濃縮した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付し、下式で示されるアリル{[4-ブロモ-3-(トリフルオロメチル)-1H-ピラゾール-1-イル]メチル}マロノニトリル



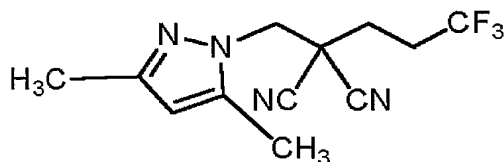
(以下、本発明化合物 (16) と記す。) 0.90 g を得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, δ (ppm)) : 2.75 (2H, d), 4.63 (2H, s), 5.50-5.55 (2H, m), 5.86-5.97 (1H, m), 7.76 (1H, s)

【0094】

製造例 17

1-(クロロメチル)-3,5-ジメチル-1H-ピラゾール塩酸塩 0.93 g 及び (3,3,3-トリフルオロプロピル)マロノニトリル 0.81 g を N, N-ジメチルホルムアミド 15 ml に溶解し、氷冷下撹拌した該溶液に炭酸カリウム 1.38 g を加え、さらに室温で 4 時間撹拌した。反応混合物に水を加え、MTBE で抽出した。有機層を水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、ろ過し、減圧下濃縮した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付し、下式で示される [(3,5-ジメチル-1H-ピラゾール-1-イル)] (3,3,3-トリフルオロプロピル)マロノニトリル



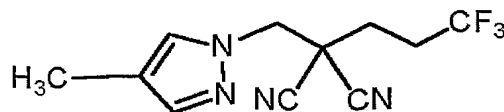
(以下、本発明化合物 (17) と記す。) 0.45 g を得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, δ (ppm)) : 2.23 (3H, s), 2.37 (3H, s), 2.41-2.61 (4H, m), 4.52 (2H, s), 5.91 (1H, s)

【0095】

製造例 18

1-(クロロメチル)-4-メチル-1H-ピラゾール塩酸塩 1.46 g 及び (3,3,3-トリフルオロプロピル)マロノニトリル 1.42 g を N, N-ジメチルホルムアミド 30 ml に溶解し、氷冷下撹拌した該溶液に炭酸カリウム 2.40 g を加え、さらに室温で一晩撹拌した。反応混合物に水を加え、MTBE で抽出した。有機層を水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、ろ過し、減圧下濃縮した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付し、下式で示される [(4-メチル-1H-ピラゾール-1-イル)] (3,3,3-トリフルオロプロピル)マロノニトリル



(以下、本発明化合物 (18) と記す。) 0.83 g を得た。

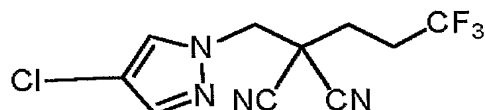
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, δ (ppm)) : 2.11 (3H, s), 2.20-

2. 24 (2H, m)、2. 46-2. 58 (2H, s)、4. 64 (2H, s)、7. 38 (1H, s)、7. 42 (H, s)

【0096】

製造例 19

4-クロロ-1-(クロロメチル)-1H-ピラゾール塩酸塩 1. 44 g 及び (3, 3, 3-トリフルオロプロピル) マロノニトリル 1. 56 g を N, N-ジメチルホルムアミド 30 ml に溶解し、氷冷下撹拌した該溶液に炭酸カリウム 2. 76 g を加え、さらに室温で一晩撹拌した。反応混合物に水を加え、MTBE で抽出した。有機層を水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、ろ過し、減圧下濃縮した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付し、下式で示される [(4-クロロ-1H-ピラゾール-1-イル) メチル] (3, 3, 3-トリフルオロプロピル) マロノニトリル



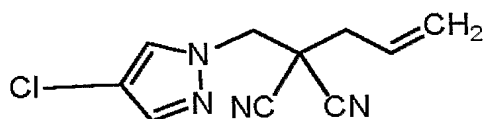
(以下、本発明化合物 (19) と記す。) 1. 73 g を得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl₃, TMS, δ (ppm)) : 2. 17-2. 31 (2H, m)、2. 46-2. 60 (2H, m)、4. 64 (2H, s)、7. 57 (1H, s)、7. 63 (1H, s)

【0097】

製造例 20

4-クロロ-1-(クロロメチル)-1H-ピラゾール塩酸塩 1. 43 g 及び アリル マロノニトリル 1. 01 g を N, N-ジメチルホルムアミド 30 ml に溶解し、氷冷下撹拌した該溶液に炭酸カリウム 2. 76 g を加え、さらに室温で一晩撹拌した。反応混合物に水を加え、MTBE で抽出した。有機層を水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、ろ過し、減圧下濃縮した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付し、下式で示される アリル [(4-クロロ-1H-ピラゾール-1-イル) メチル] マロノニトリル



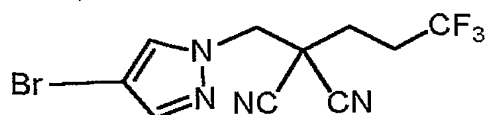
(以下、本発明化合物 (20) と記す。) 1. 22 g を得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl₃, TMS, δ (ppm)) : 2. 72 (2H, d)、4. 58 (2H, s)、5. 46-5. 52 (2H, m)、5. 87-5. 98 (1H, m)、7. 57 (1H, s)、7. 63 (1H, s)

【0098】

製造例 21

4-ブロモ-1-(クロロメチル)-1H-ピラゾール塩酸塩 3. 27 g 及び (3, 3, 3-トリフルオロプロピル) マロノニトリル 2. 29 g を N, N-ジメチルホルムアミド 28 ml に溶解し、氷冷下撹拌した該溶液に炭酸カリウム 3. 89 g を加え、さらに室温で一晩撹拌した。反応混合物に水を加え、MTBE で抽出した。有機層を水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、ろ過し、減圧下濃縮した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付し、下式で示される [(4-ブロモ-1H-ピラゾール-1-イル) メチル] (3, 3, 3-トリフルオロプロピル) マロノニトリル



(以下、本発明化合物 (21) と記す。) 3. 28 g を得た。

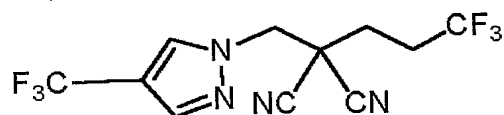
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl₃, TMS, δ (ppm)) : 2. 17-2. 27 (2H, m)、

2.48-2.60 (2H, m)、4.66 (2H, s)、7.60 (1H, s)、7.65 (1H, s)

【0099】

製造例22

1-(クロロメチル)-4-(トリフルオロメチル)-1H-ピラゾール0.60g及び(3,3,3-トリフルオロプロピル)マロノニトリル0.54gをN,N-ジメチルホルムアミド10mlに溶解し、氷冷下撹拌した該溶液に炭酸カリウム0.99gを加え、さらに室温で一晩撹拌した。反応混合物に水を加え、MTBEで抽出した。有機層を水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、ろ過し、減圧下濃縮した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付した後、ヘキサン-クロロホルムで再結晶し、下式で示される{[4-(トリフルオロメチル)-1H-ピラゾール-1-イル]メチル}(3,3,3-トリフルオロプロピル)マロノニトリル



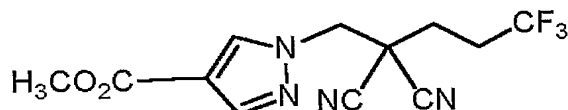
(以下、本発明化合物(22)と記す。)0.19gを得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl₃, TMS, δ (ppm)): 2.28-2.32 (2H, m)、2.53-2.57 (2H, m)、4.71 (2H, s)、7.85 (1H, s)、7.93 (1H, s)

【0100】

製造例23

1-(クロロメチル)-1H-ピラゾール-4-カルボン酸メチル0.80g及び(3,3,3-トリフルオロプロピル)マロノニトリル0.75gをN,N-ジメチルホルムアミド15mlに溶解し、氷冷下撹拌した該溶液に炭酸カリウム1.27gを加え、さらに室温で一晩撹拌した。反応混合物に水を加え、MTBEで抽出した。有機層を水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、ろ過し、減圧下濃縮した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付した後、ヘキサン-クロロホルムで再結晶し、下式で示される[4-(メトキシカルボニル)-1H-ピラゾール-1-イル]メチル(3,3,3-トリフルオロプロピル)マロノニトリル



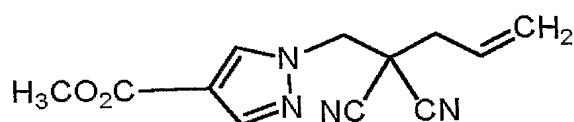
(以下、本発明化合物(23)と記す。)0.48gを得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl₃, TMS, δ (ppm)): 2.27-2.32 (2H, m)、2.47-2.62 (2H, m)、3.86 (3H, s)、4.71 (2H, s)、8.03 (1H, s)、8.12 (1H, s)

【0101】

製造例24

1-(クロロメチル)-1H-ピラゾール-4-カルボン酸メチル0.79g及びアリルマロノニトリル0.49gをN,N-ジメチルホルムアミド15mlに溶解し、氷冷下撹拌した該溶液に炭酸カリウム1.26gを加え、さらに室温で一晩撹拌した。反応混合物に水を加え、MTBEで抽出した。有機層を水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、ろ過し、減圧下濃縮した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付した後、ヘキサン-クロロホルムで再結晶し、下式で示されるアリル[4-(メトキシカルボニル)-1H-ピラゾール-1-イル]メチルマロノニトリル



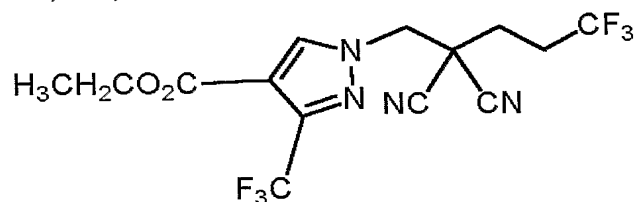
(以下、本発明化合物(24)と記す。) 0.50 gを得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, δ (ppm)) : 2.76 (2H, d)、3.85 (3H, s)、4.64 (2H, s)、5.47–5.54 (2H, m)、5.85–5.99 (1H, m) 8.02 (1H, s)、8.11 (1H, s)

【0102】

製造例 25

1-(クロロメチル)-3-(トリフルオロメチル)-1H-ピラゾール-4-カルボン酸エチル 1.13 g 及び (3, 3, 3-トリフルオロプロピル) マロノニトリル 0.71 g を N, N-ジメチルホルムアミド 13 ml に溶解し、氷冷下撹拌した該溶液に炭酸カリウム 1.22 g を加え、さらに室温で一晩撹拌した。反応混合物に水を加え、MTBE で抽出した。有機層を水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、ろ過し、減圧下濃縮した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付し、下式で示される {[4-エトキシカルボニル-3-(トリフルオロメチル)-ピラゾール-1H-イル]メチル} (3, 3, 3-トリフルオロプロピル) マロノニトリル



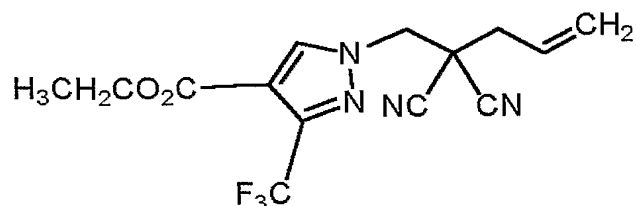
(以下、本発明化合物(25)と記す。) 0.30 gを得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, δ (ppm)) : 1.37 (3H, t)、2.30–2.34 (2H, m)、2.52–2.63 (2H, m)、4.35 (2H, q)、4.73 (2H, s)、8.24 (1H, s)

【0103】

製造例 26

1-(クロロメチル)-3-(トリフルオロメチル)-1H-ピラゾール-4-カルボン酸エチル 1.25 g 及び アリル マロノニトリル 0.52 g を N, N-ジメチルホルムアミド 15 ml に溶解し、氷冷下撹拌した該溶液に炭酸カリウム 1.35 g を加え、さらに室温で一晩撹拌した。反応混合物に水を加え、MTBE で抽出した。有機層を水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、ろ過し、減圧下濃縮した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付した後、ヘキサンで再結晶し、下式で示されるアリル {[4-エトキシカルボニル-3-(トリフルオロメチル)-ピラゾール-1H-イル]メチル} マロノニトリル



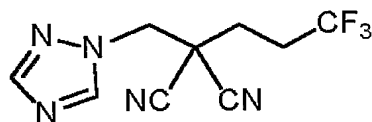
(以下、本発明化合物(26)と記す。) 0.14 gを得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, δ (ppm)) : 1.36 (3H, t)、2.80 (2H, d)、4.30 (2H, q)、4.68 (2H, s)、5.46–5.56 (2H, m)、5.88–5.98 (1H, m)、8.24 (1H, s)

【0104】

製造例 27

1-(クロロメチル)-1H-1,2,4-トリアゾール塩酸塩 0.77 g 及び (3,3,3-トリフルオロプロピル) マロノニトリル 0.81 g を N,N-ジメチルホルムアミド 15 ml に溶解し、氷冷下撹拌した該溶液に炭酸カリウム 1.38 g を加え、さらに室温で 7 時間撹拌した。反応混合物に水を加え、MTBE で抽出した。有機層を水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、ろ過し、減圧下濃縮し、残渣をヘキサン-MTBE で再結晶し、下式で示される [(1H-1,2,4-トリアゾール-1-イル)メチル] (3,3,3-トリフルオロプロピル) マロノニトリル



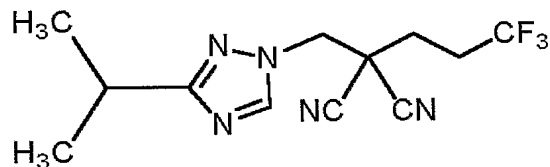
(以下、本発明化合物 (27) と記す。) 0.42 g を得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, δ (ppm)) : 2.31-2.37 (2H, m)、2.52-2.63 (2H, m)、4.77 (2H, s)、8.09 (1H, s)、8.33 (1H, s)

【0105】

製造例 28

3-イソプロピル-1-(クロロメチル)-1H-1,2,4-トリアゾール塩酸塩 0.78 g 及び (3,3,3-トリフルオロプロピル) マロノニトリル 0.65 g を N,N-ジメチルホルムアミド 12 ml に溶解し、氷冷下撹拌した該溶液に炭酸カリウム 1.10 g を加え、さらに室温で一晩撹拌した。反応混合物に水を加え、MTBE で抽出した。有機層を水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、ろ過し、減圧下濃縮し、残渣をヘキサン-MTBE で再結晶し、下式で示される [(3-イソプロピル-1H-1,2,4-トリアゾール-1-イル)メチル] (3,3,3-トリフルオロプロピル) マロノニトリル



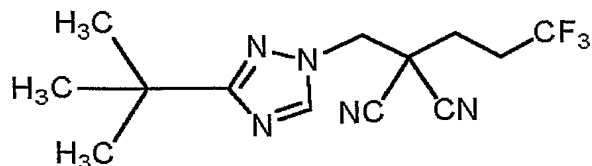
(以下、本発明化合物 (28) と記す。) 0.31 g を得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, δ (ppm)) : 1.32 (6H, d)、2.31-2.35 (2H, m)、2.45-2.63 (2H, m)、3.06-3.13 (1H, m)、4.68 (2H, s)、8.19 (1H, s)

【0106】

製造例 29

3-tert-ブチル-1-(クロロメチル)-1H-1,2,4-トリアゾール塩酸塩 1.61 g 及び (3,3,3-トリフルオロプロピル) マロノニトリル 1.24 g を N,N-ジメチルホルムアミド 22 ml に溶解し、氷冷下撹拌した該溶液に炭酸カリウム 2.13 g を加え、さらに室温で 4 時間撹拌した。反応混合物に水を加え、MTBE で抽出した。有機層を水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、ろ過し、減圧下濃縮し、残渣をヘキサン-MTBE で再結晶し、下式で示される [(3-tert-ブチル-1H-1,2,4-トリアゾール-1-イル)メチル] (3,3,3-トリフルオロプロピル) マロノニトリル



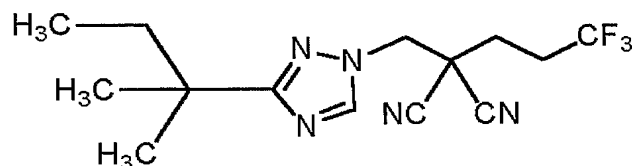
(以下、本発明化合物 (29) と記す。) 0.77 g を得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, δ (ppm)) : 1.37 (9H, s)、2.31–2.34 (2H, m)、2.51–2.63 (2H, m)、4.67 (2H, s)、8.18 (1H, s)

【0107】

製造例 30

3-(1,1-ジメチルプロピル)-1-(クロロメチル)-1H-1,2,4-トリアゾール塩酸塩 0.98 g 及び (3,3,3-トリフルオロプロピル) マロノニトリル 0.65 g を N,N-ジメチルホルムアミド 12 ml に溶解し、氷冷下撹拌した該溶液に炭酸カリウム 1.11 g を加え、さらに室温で一晩撹拌した。反応混合物に水を加え、MTBE で抽出した。有機層を水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、ろ過し、減圧下濃縮し、残渣をヘキサン-MTBE で再結晶し、下式で示される {3-(1,1-ジメチルプロピル)-1H-1,2,4-トリアゾール-1-イル}メチル・(3,3,3-トリフルオロプロピル) マロノニトリル



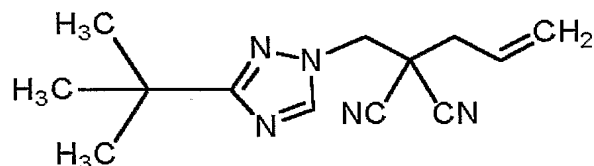
(以下、本発明化合物 (30) と記す。) 0.29 g を得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, δ (ppm)) : 0.72 (3H, t)、1.33 (6H, s)、1.69 (2H, q)、2.31–2.35 (2H, m)、2.51–2.63 (2H, m)、4.68 (2H, s)、8.19 (1H, s)

【0108】

製造例 31

1-(クロロメチル)-3-tert-ブチル-1H-1,2,4-トリアゾール塩酸塩 1.28 g 及び アリル マロノニトリル 0.77 g を N,N-ジメチルホルムアミド 21 ml に溶解し、氷冷下撹拌した該溶液に炭酸カリウム 1.01 g を加え、さらに室温で 4 時間撹拌した。反応混合物に水を加え、MTBE で抽出した。有機層を水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、ろ過し、減圧下濃縮し、残渣をヘキサン-MTBE で再結晶し、下式で示される アリル [(3-tert-ブチル-1H-1,2,4-トリアゾール-1-イル)メチル] マロノニトリル



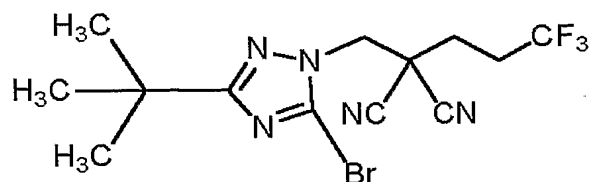
(以下、本発明化合物 (31) と記す。) 0.16 g を得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, δ (ppm)) : 1.38 (9H, s)、2.79 (2H, d)、4.61 (2H, s)、5.50–5.54 (2H, m)、5.89–6.00 (1H, m)、8.16 (1H, s)

【0109】

製造例 32

5-ブロモ-3-tert-ブチル-1-(クロロメチル)-1H-1,2,4-トリアゾール塩酸塩 2.03 g 及び (3,3,3-トリフルオロプロピル) マロノニトリル 1.30 g を N,N-ジメチルホルムアミド 24 ml に溶解し、氷冷下撹拌した該溶液に炭酸カリウム 2.21 g を加え、さらに室温で一晩撹拌した。反応混合物に水を加え、MTBE で抽出した。有機層を水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、ろ過し、減圧下濃縮した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付し、下式で示される [(5-ブロモ-3-tert-ブチル-1H-1,2,4-トリアゾール-1-イル)メチル] (3,3,3-トリフルオロプロピル) マロノニトリル



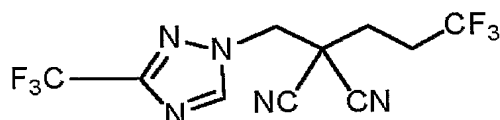
(以下、本発明化合物(32)と記す。) 0.76 gを得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, δ (ppm)) : 1.34 (9H, s), 2.40–2.45 (2H, m), 2.51–2.64 (2H, m), 4.62 (2H, s)

【0110】

製造例33

1-(クロロメチル)-3-(トリフルオロメチル)-1H-1,2,4-トリアゾール 1.56 g 及び (3,3,3-トリフルオロプロピル) マロノニトリル 1.38 g を N,N-ジメチルホルムアミド 25 ml に溶解し、氷冷下撹拌した該溶液に炭酸カリウム 2.35 g を加え、さらに室温で4時間撹拌した。反応混合物に水を加え、MTBEで抽出した。有機層を水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、ろ過し、減圧下濃縮し、残渣をヘキサン-MTBEで再結晶し、下式で示される {[3-(トリフルオロメチル)-1H-1,2,4-トリアゾール-1-イル]メチル} (3,3,3-トリフルオロプロピル) マロノニトリル



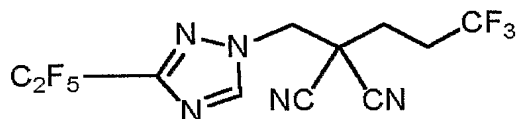
(以下、本発明化合物(33)と記す。) 0.15 gを得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, δ (ppm)) : 2.34–2.38 (2H, m), 2.51–2.65 (2H, m), 4.82 (2H, s), 8.45 (1H, s)

【0111】

製造例34

1-(クロロメチル)-3-(ペンタフルオロエチル)-1H-1,2,4-トリアゾール 1.74 g 及び (3,3,3-トリフルオロプロピル) マロノニトリル 1.20 g を N,N-ジメチルホルムアミド 21 ml に溶解し、氷冷下撹拌した該溶液に炭酸カリウム 2.04 g を加え、さらに室温で4時間撹拌した。反応混合物に水を加え、MTBEで抽出した。有機層を水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、ろ過し、減圧下濃縮し、残渣をヘキサン-MTBEで再結晶し、下式で示される {[3-(ペンタフルオロエチル)-1H-1,2,4-トリアゾール-1-イル]メチル} (3,3,3-トリフルオロプロピル) マロノニトリル



(以下、本発明化合物(34)と記す。) 0.25 gを得た。

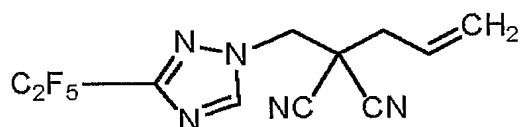
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, δ (ppm)) : 2.32–2.36 (2H, m), 2.52–2.64 (2H, m), 4.84 (2H, s), 8.47 (1H, s)

【0112】

製造例35

1-(クロロメチル)-3-(ペンタフルオロエチル)-1H-1,2,4-トリアゾール 2.24 g 及び アリル マロノニトリル 1.02 g を N,N-ジメチルホルムアミド 28 ml に溶解し、氷冷下撹拌した該溶液に炭酸カリウム 2.76 g を加え、さらに室温で一晩撹拌した。反応混合物に水を加え、MTBEで抽出した。有機層を水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、ろ過し、減圧下濃縮した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付した後、リサイクル分取高速液体クロマトグラフィーで精製し、下式

で示されるアリル {[3-(ペンタフルオロエチル)-1H-1,2,4-トリアゾール1-イル]メチル}マロノニトリル



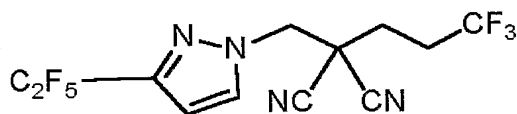
(以下、本発明化合物(35)と記す。) 0.54 gを得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, δ (ppm)) : 2.81 (2H, d)、4.76 (2H, s)、5.53-5.59 (2H, m)、5.88-5.97 (1H, m)、8.45 (1H, s)

【0113】

製造例 36

1-(クロロメチル)-3-(ペンタフルオロエチル)-1H-ピラゾール 2.01 g 及び (3,3,3-トリフルオロプロピル)マロノニトリル 1.39 g を N,N-ジメチルホルムアミド 25 ml に溶解し、氷冷下撹拌した該溶液に炭酸カリウム 2.38 g を加え、さらに室温で一晩撹拌した。反応混合物に水を加え、MTBE で抽出した。有機層を水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、ろ過し、減圧下濃縮した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付し、下式で示される {[3-(ペンタフルオロエチル)-1H-ピラゾール-1-イル]メチル} (3,3,3-トリフルオロプロピル)マロノニトリル



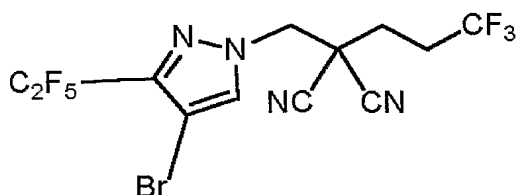
(以下、本発明化合物(36)と記す。) 1.31 gを得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, δ (ppm)) : 2.23-2.27 (2H, m)、2.49-2.59 (2H, m)、4.77 (2H, s)、6.72 (1H, d)、7.75 (1H, d)

【0114】

製造例 37

4-ブロモ-1-(クロロメチル)-3-(ペンタフルオロエチル)-1H-ピラゾール 6.84 g 及び (3,3,3-トリフルオロプロピル)マロノニトリル 3.54 g を N,N-ジメチルホルムアミド 60 ml に溶解し、氷冷下撹拌した該溶液に炭酸カリウム 6.08 g を加え、さらに室温で一晩撹拌した。反応混合物に水を加え、MTBE で抽出した。有機層を水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、ろ過し、減圧下濃縮した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付し、下式で示される [(4-ブロモ-3-(ペンタフルオロエチル)-1H-ピラゾール-1-イル)メチル] (3,3,3-トリフルオロプロピル)マロノニトリル



(以下、本発明化合物(37)と記す。) 7.15 gを得た。

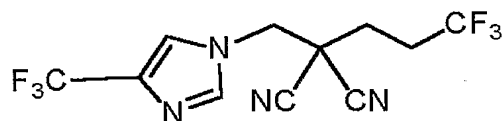
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, δ (ppm)) : 2.24-2.29 (2H, m)、2.49-2.61 (2H, m)、4.75 (2H, s)、7.81 (1H, s)

【0115】

製造例 38

1-(クロロメチル)-4-(トリフルオロメチル)-1H-イミダゾール塩酸塩 2.

90 g 及び (3, 3, 3-トリフルオロプロピル) マロノニトリル 2.11 g を N, N-ジメチルホルムアミド 39 ml に溶解し、氷冷下撹拌した該溶液に炭酸カリウム 3.59 g を加え、さらに室温で一晩撹拌した。反応混合物に水を加え、MTBE で抽出した。有機層を水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、ろ過し、減圧下濃縮した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付し、下式で示される { [4-(トリフルオロメチル)-1H-イミダゾール-1-イル]メチル } (3, 3, 3-トリフルオロプロピル) マロノニトリル



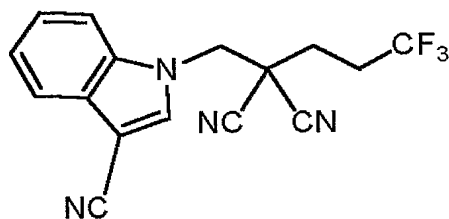
(以下、本発明化合物 (38) と記す。) 1.12 g を得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, δ (ppm)) : 2.24–2.28 (2H, m)、2.54–2.65 (2H, m)、4.53 (2H, s)、7.50 (1H, d)、7.73 (1H, d)

【0116】

製造例 39

1-(クロロメチル)-3-シアノ-1H-インドール 1.70 g 及び (3, 3, 3-トリフルオロプロピル) マロノニトリル 1.45 g を N, N-ジメチルホルムアミド 27 ml に溶解し、氷冷下撹拌した該溶液に炭酸カリウム 2.49 g を加え、さらに室温で 7 時間撹拌した。反応混合物に水を加え、MTBE で抽出した。有機層を水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、ろ過し、減圧下濃縮した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付し、下式で示される [3-シアノ-1H-インドール-1-イル]メチル (3, 3, 3-トリフルオロプロピル) マロノニトリル



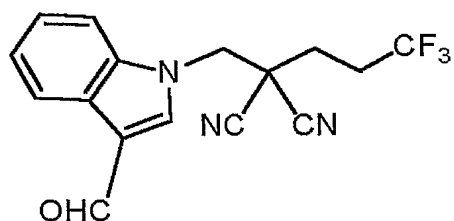
(以下、本発明化合物 (39) と記す。) 1.48 g を得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, δ (ppm)) : 2.28–2.32 (2H, m)、2.51–2.63 (2H, m)、4.78 (2H, s)、7.37–7.47 (2H, m)、7.53 (1H, d)、7.80–7.83 (2H, m)

【0117】

製造例 40

1-(クロロメチル)-3-ホルミル-1H-インドール 3.02 g 及び (3, 3, 3-トリフルオロプロピル) マロノニトリル 2.53 g を N, N-ジメチルホルムアミド 45 ml に溶解し、氷冷下撹拌した該溶液に炭酸カリウム 4.35 g を加え、さらに室温で 3 時間撹拌した。反応混合物に水を加え、MTBE で抽出した。有機層を水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、ろ過し、減圧下濃縮した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付し、下式で示される [3-ホルミル-1H-インドール-1-イル]メチル (3, 3, 3-トリフルオロプロピル) マロノニトリル



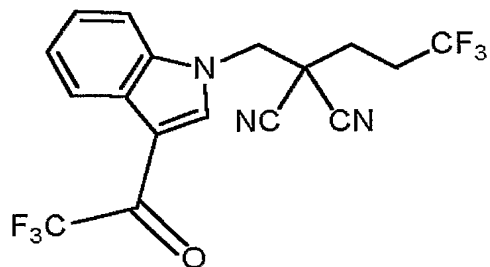
(以下、本発明化合物(40)と記す。) 2.68 gを得た。

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{DMSO}-d_6$, TMS, δ (ppm)) : 2.33–2.51 (2H, m)、2.59–2.75 (2H, m)、5.29 (2H, s)、7.30–7.40 (2H, m)、7.97 (1H, d)、8.14 (1H, d)、8.36 (1H, s)、10.04 (1H, s)

【0118】

製造例 41

1-(クロロメチル)-3-(トリフルオロアセチル)-1H-インドール 3.53 g 及び (3, 3, 3-トリフルオロプロピル) マロノニトリル 2.19 g を N, N-ジメチルホルムアミド 27 ml に溶解し、氷冷下撹拌した該溶液に炭酸カリウム 3.74 g を加え、さらに室温で一晩撹拌した。反応混合物に水を加え、MTBE で抽出した。有機層を水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、ろ過し、減圧下濃縮した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付し、下式で示される [3-(トリフルオロアセチル)-1H-インドール-1-イル]メチル} (3, 3, 3-トリフルオロプロピル) マロノニトリル



(以下、本発明化合物(41)と記す。) 3.06 gを得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, δ (ppm)) : 2.33–2.37 (2H, m)、2.53–2.65 (2H, m)、4.85 (2H, s)、7.44–7.50 (2H, m)、7.52–7.57 (1H, m)、8.16 (1H, s)、8.44–8.47 (1H, m)

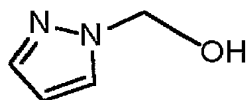
【0119】

次に、中間体化合物の製造例を参考製造例として示す。

【0120】

参考製造例 1-1

1H-ピラゾール-1-イルメタノール (下式)



ピラゾール 2.04 g、パラホルムアルデヒド 2.00 g 及びトリエチルアミン 1 ml の混合物を 130℃ で 10 時間撹拌した。反応混合物を室温まで冷却後、アセトンを加え、不溶の固体成分をろ過した。ろ液を減圧下濃縮して得られた残渣にヘキサンを加え、結晶化し、1H-ピラゾール-1-イルメタノール 3.10 g を得た。

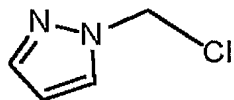
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, δ (ppm)) : 5.51 (2H, s)、6.30 (1H, t) 7.58–7.61 (2H, m)

【0121】

参考製造例 1-2

1-(クロロメチル)-1H-ピラゾール塩酸塩(下式)

HCl

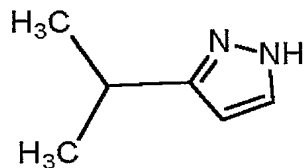


1H-ピラゾール-1-イルメタノール 3.10 g をジクロロメタン 100 ml に溶解し、該溶液に塩化チオニル 6.8 ml を加えた。室温で一晩攪拌した反応混合液を減圧下濃縮した。残渣をヘキサン-クロロホルムで再結晶することで、1-(クロロメチル)-1H-ピラゾール塩酸塩 2.66 g を得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, δ (ppm)) : 5.91 (2H, s)、6.38 (1H, t)、7.61-7.68 (2H, m)

【0122】

参考製造例 2-1

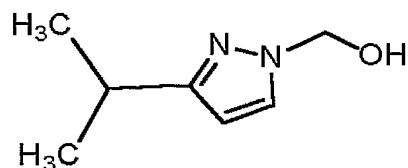
3-*i*-プロピル-1H-ピラゾール(下式)

窒素雰囲気下、イソプロピルメチルケトン 17.23 g 及びギ酸メチル 12.01 g の混合物を 0℃ に冷却し、ここにテトラヒドロフラン 200 ml に溶解した *t*-ブトキシカリウム 22.44 g を 20℃ 以下に保ちながら 1 時間かけて加えた。反応液を 30℃ で 5 時間攪拌した。室温まで冷却した反応混合物にジエチルエーテル 200 ml を加え、析出した固体をろ過し、ジエチルエーテル 20 ml で洗浄した。得られた固体を減圧下乾燥させることで、1-ヒドロキシ-4-メチル-1-ペンテン-3-オンカリウム塩 14.14 g を得た。得られた 1-ヒドロキシ-4, 4-ジメチル-1-ペンテン-3-オンカリウム塩 14.14 g のエタノール 90 ml に懸濁し、該懸濁液にヒドラジン・一水和物 5.11 g を加え、7 時間加熱還流した。室温まで冷却した反応混合物に水 30 ml を加え、該混合液を 30 ml まで減圧下濃縮し、酢酸エチルで抽出した。有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、ろ過し、減圧下濃縮した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付し、3-*i*-プロピル-1H-ピラゾール 6.83 g を得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, δ (ppm)) : 1.29 (6H, d)、3.01-3.08 (1H, m)、6.10 (1H, s)、7.49 (1H, s)

【0123】

参考製造例 2-2

3-*i*-プロピル-1H-ピラゾール-1-イルメタノール(下式)

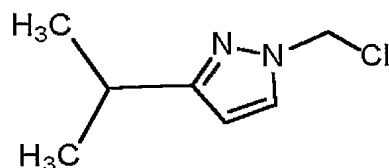
3-*i*-プロピル-1H-ピラゾール 1.15 g、パラホルムアルデヒド 0.94 g 及びトリエチルアミン 0.14 g の混合物を 130℃ で 7 時間攪拌した。反応混合物を室温まで冷却後、アセトンを加え、不溶の固体成分をろ過した。ろ液を減圧下濃縮して得られた残渣にヘキサンを加え、結晶化し、3-*i*-プロピル-1H-ピラゾール-1-イルメタノール 1.28 g を得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, δ (ppm)) : 1.24 (6H, d)、2.94-3.02 (1H, m)、5.48 (2H, s)、6.10 (1H, d)、7.47 (1H

、d)

【0124】

参考製造例 2-3

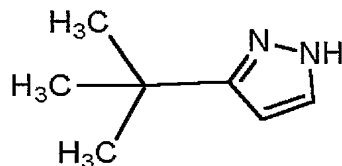
3-イソプロピル-1-(クロロメチル)-1H-ピラゾール塩酸塩 (下式)
HCl

3-イソプロピル-1H-ピラゾール-1-イルメタノール 1.28 g をジクロロメタン 20 ml に溶解し、該溶液に塩化チオニル 2 ml を加えた。室温で一晩攪拌した反応混合物を減圧下濃縮し、3-イソプロピル-1-(クロロメチル)-1H-ピラゾール塩酸塩 1.58 g を得た。本粗生成物を精製することなく次工程に供した。

【0125】

参考製造例 3-1

3-tert-ブチル-1H-ピラゾール (下式)



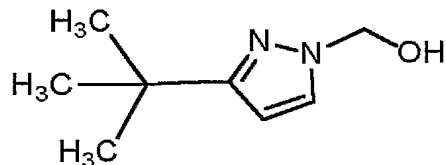
ピナコロン 50.00 g 及びギ酸メチル 42.00 g の混合物を窒素雰囲気下 0℃ に冷却し、ここに t-ブトキシカリウム 56.00 g を 20℃ 以下に保ちながら 3 時間かけて加えた。反応液を 30℃ で 5 時間攪拌した。室温まで冷却した反応混合物にジエチルエーテルを加え、析出した固体をろ過し、得られた固体を減圧下乾燥させることで、1-ヒドロキシ-4,4-ジメチル-1-ペンテン-3-オンカリウム塩 32.12 g を得た。得られた 1-ヒドロキシ-4,4-ジメチル-1-ペンテン-3-オンカリウム塩 21.61 g のエタノール 150 ml に懸濁し、該懸濁液にヒドラジン・一水和物 6.52 g を加え、7 時間加熱還流した。室温まで冷却した後、反応混合物に水 50 ml を加え、混合液を 40 ml まで減圧下濃縮し、酢酸エチルで抽出した。有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、ろ過し、減圧下濃縮した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付し、3-tert-ブチル-1H-ピラゾール 6.83 g を得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, δ (ppm)) : 1.34 (9H, s)、6.11 (1H, d)、7.47 (1H, d)

【0126】

参考製造例 3-2

3-tert-ブチル-1H-ピラゾール-1-イルメタノール (下式)



3-tert-ブチル-1H-ピラゾール 1.28 g、パラホルムアルデヒド 0.66 g 及びトリエチルアミン 0.3 g の混合物を 130℃ で 7 時間攪拌した。反応混合物を室温まで冷却後、アセトンを加え、不溶の固体成分をろ過した。ろ液を減圧下濃縮して得られた残渣にヘキサンを加え、結晶化し、3-tert-ブチル-1H-ピラゾール-1-イルメタノール 1.07 g を得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, δ (ppm)) : 1.28 (9H, s)、5.50 (

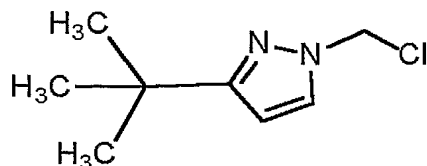
2 H、s)、6. 13 (1 H、d)、7. 46 (1 H、s)

【0127】

参考製造例 3-3

3-tert-ブチル-1-(クロロメチル)-1H-ピラゾール塩酸塩 (下式)

HCl



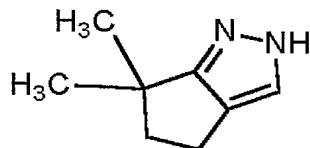
3-tert-ブチル-1H-ピラゾール-1-イルメタノール 1.07 g をジクロロメタン 140 ml に溶解し、該溶液に塩化チオニル 2 ml を加えた。室温で一晩攪拌した反応混合物を、減圧下濃縮し、3-tert-ブチル-1-(クロロメチル)-1H-ピラゾール塩酸塩 1.66 g を得た。本粗生成物を精製することなく次工程に供した。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 、TMS、 δ (ppm)) : 6.25 (2 H、s)、6.40 (1 H、d)、7.69 (1 H、d)

【0128】

参考製造例 4-1

6,6-ジメチル-2,4,5,6-テトラヒドロシクロペンタ[c]ピラゾール (下式)



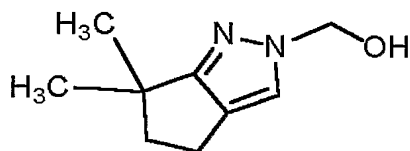
2,2-ジメチルシクロペンタノン 12.22 g 及びギ酸メチル 6.01 g の混合物を窒素雰囲気下 0℃ に冷却し、ここに t-ブトキシカリウム 6.74 g を 20℃ 以下に保ちながら 1 時間かけて加えた後、室温で 18 時間攪拌した。反応混合物にジエチルエーテルを加え、析出した固体をろ過し、得られた固体を減圧下乾燥させることで、1-ヒドロキシメチレン-5,5-ジメチルシクロペンタノンカリウム塩 9.94 g を得た。得られた 1-ヒドロキシメチレン-5,5-ジメチルシクロペンタノンカリウム塩 9.94 g のエタノール 80 ml に懸濁し、該懸濁液にヒドラジン・一水和物 2.80 g を加え、5 時間加熱還流した。室温まで冷却した反応混合物に水 50 ml を加え、該混合液を 40 ml まで減圧下濃縮し、酢酸エチルで抽出した。有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、ろ過し、減圧下濃縮した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付し、6,6-ジメチル-2,4,5,6-テトラヒドロシクロペンタ[c]ピラゾール 1.68 g を得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 、TMS、 δ (ppm)) : 1.32 (6 H、s)、2.23-2.28 (2 H、t)、2.60-2.64 (2 H、t)、7.11 (1 H、s)

【0129】

参考製造例 4-2

{6,6-ジメチル-5,6-ジヒドロシクロペンタ[c]ピラゾール-2(4H)-イル}メタノール (下式)



6,6-ジメチル-2,4,5,6-テトラヒドロシクロペンタ[c]ピラゾール 1.68 g、パラホルムアルデヒド 0.41 g 及びトリエチルアミン 0.2 g の混合物を 130

℃で5時間攪拌した。反応混合物を室温まで冷却後、アセトンを加え、不溶の固体成分をろ過した。ろ液を減圧下濃縮して得られた残渣にヘキサンを加え結晶化し、{6, 6-ジメチル-5, 6-ジヒドロシクロペンタ[c]ピラゾール-2(4H)-イル}メタノール0.31gを得た。

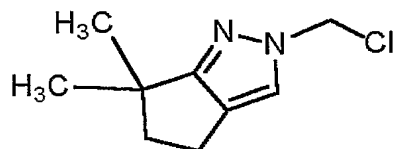
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, δ (ppm)) : 1.28 (6H, s)、2.18 (2H, t)、2.59 (2H, t)、5.44 (2H, s)、7.13 (1H, s)

【0130】

参考製造例4-3

1-(クロロメチル)-6, 6-ジメチル-5, 6-ジヒドロシクロペンタ[c]ピラゾール塩酸塩(下式)

HCl



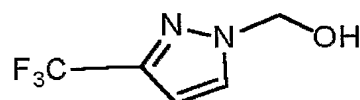
(6, 6-ジメチル-5, 6-ジヒドロシクロペンタ[c]ピラゾール-2(4H)-イル)メタノール0.31gをジクロロメタン5mlに溶解し、該溶液に塩化チオニル1mlを加えた。室温で一晩攪拌した反応混合物を減圧下濃縮し、1-(クロロメチル)-6, 6-ジメチル-5, 6-ジヒドロシクロペンタ[c]ピラゾール塩酸塩0.58gを得た。本粗生成物を精製することなく次工程に供した。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, δ (ppm)) : 1.46 (6H, s)、2.33 (2H, t)、2.73 (2H, t)、6.18 (2H, s)、7.45 (1H, s)

【0131】

参考製造例5-1

3-(トリフルオロメチル)-1H-ピラゾール-1-イルメタノール(下式)



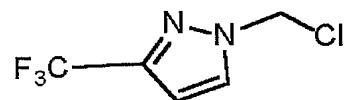
3-(トリフルオロメチル)-1H-ピラゾール4.08g、パラホルムアルデヒド2.00g及びトリエチルアミン1mlの混合物を80℃で5時間攪拌した。反応混合物を室温まで冷却後、アセトンを加え、不溶の固体成分をろ過した。ろ液を減圧下濃縮して得られた残渣にヘキサンを加え、結晶化し、3-(トリフルオロメチル)-1H-ピラゾール-1-イルメタノール4.31gを得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, δ (ppm)) : 4.73 (1H, br. S)、5.58 (2H, s)、6.58 (1H, s)、7.66 (1H, s)

【0132】

参考製造例5-2

1-(クロロメチル)-3-(トリフルオロメチル)-1H-ピラゾール(下式)



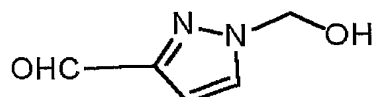
3-(トリフルオロメチル)-1H-ピラゾール-1-イルメタノール1.33gをジクロロメタン40mlに溶解し、該溶液に塩化チオニル2.7mlを加えた。室温で一晩攪拌した反応混合物を減圧下濃縮し、1-(クロロメチル)-3-(トリフルオロメチル)-1H-ピラゾール1.44gを得た。本粗生成物を精製することなく次工程に供した。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, δ (ppm)) : 5.88 (2H, s)、6.62 (1H, d)、7.68 (1H, d)

【0133】

参考製造例 6-1

1- (ヒドロキシメチル) -1H-ピラゾール-3-カルボアルデヒド(下式)



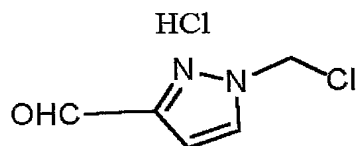
1H-ピラゾール-3-カルボアルデヒド 0.96 g、パラホルムアルデヒド 0.60 g 及びトリエチルアミン 0.3 ml の混合物を 100℃ で 5 時間攪拌した。反応混合物を室温まで冷却後、アセトンを加え、不溶の固体成分をろ過した後、ろ液を減圧下濃縮し、1- (ヒドロキシメチル) -1H-ピラゾール-3-カルボアルデヒド 1.21 g を得た。本粗生成物を精製することなく次工程に供した。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 、TMS、 δ (ppm)) : 5.63 (2H, s)、6.84 (1H, d)、7.67 (1H, d)、9.96 (1H, s)

【0134】

参考製造例 6-2

1- (クロロメチル) -1H-ピラゾール-3-カルボアルデヒド塩酸塩 (下式)



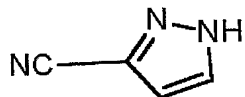
1- (ヒドロキシメチル) -1H-ピラゾール-3-カルボアルデヒド 1.21 g をジクロロメタン 50 ml に溶解し、該溶液に塩化チオニル 2.4 ml を加えた。室温で一晩攪拌した反応混合物を減圧下濃縮し、1- (クロロメチル) -1H-ピラゾール-3-カルボアルデヒド塩酸塩 1.57 g を得た。本粗生成物を精製することなく次工程に供した。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 、TMS、 δ (ppm)) : 5.92 (2H, s)、6.88 (1H, s)、7.67 (1H, s)、10.00 (1H, s)

【0135】

参考製造例 7-1

1H-ピラゾール-3-カルボニトリル(下式)



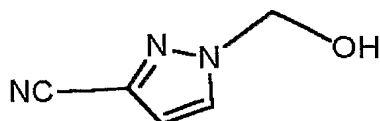
1H-ピラゾール-3-カルボアルデヒド 2.18 g をピリジン 12 ml に溶解し、該溶液にヒドロキシルアミン塩酸塩 1.58 g を加え、室温で 5 時間攪拌した。反応液を減圧下濃縮し、無水酢酸 30 ml を加え、100℃ で 5 時間攪拌した。反応混合液を室温まで冷却後、減圧下濃縮した。残渣にエタノール 30 ml を加え、100℃ で 3 時間攪拌後、反応混合物を室温まで冷却し、減圧下濃縮した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付し、1H-ピラゾール-3-カルボニトリル 0.86 g を得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 、TMS、 δ (ppm)) : 6.79 (1H, d)、7.75 (1H, d)

【0136】

参考製造例 7-2

1- (ヒドロキシメチル) -1H-ピラゾール-3-カルボニトリル(下式)



1H-ピラゾール-3-カルボニトリル 0.86 g 及びパラホルムアルデヒド 0.55 g の混合物を 130℃ で 7 時間攪拌した。反応混合物を室温まで冷却後、アセトンを加え

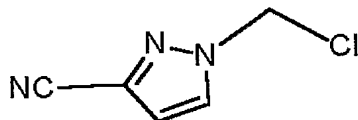
、不溶の固体成分をろ過した後、ろ液を減圧下濃縮し、1-(ヒドロキシメチル)-1H-ピラゾール-3-カルボニトリル 0.89 g を得た。本粗生成物を精製することなく次工程に供した。

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , TMS, δ (ppm)) : 5.54 (2H, s)、6.70 (1H, d)、7.72 (1H, d)

【0137】

参考製造例 7-3

1-(クロロメチル)-1H-ピラゾール-3-カルボニトリル(下式)



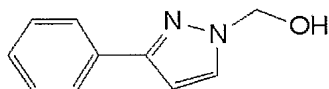
1-(ヒドロキシメチル)-1H-ピラゾール-3-カルボニトリル 0.89 g をジクロロメタン 30 ml に溶解し、該溶液に塩化チオニル 1.6 ml を加えた。室温で一晩攪拌した反応混合物を減圧下濃縮し、1-(クロロメチル)-1H-ピラゾール-3-カルボニトリル 1.00 g を得た。本粗生成物を精製することなく次工程に供した。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl₃, TMS, δ (ppm)) : 5.87 (1H, s)、6.76 (1H, d)、7.72 (1H, s)

【0138】

参考製造例 8-1

3-フェニル-1H-ピラゾール-1-イルメタノール(下式)



3-フェニル-1H-ピラゾール 2.88 g、パラホルムアルデヒド 0.67 g 及びトリエチルアミン 0.3 ml の混合物を 130℃ で 5 時間攪拌した。反応混合物を室温まで冷却後、アセトンを加え、不溶の固体成分をろ過した後、ろ液にヘキサンを加え結晶化し、3-フェニル-1H-ピラゾール-1-イルメタノール 2.64 g を得た。

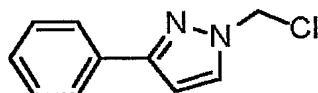
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl₃, TMS, δ (ppm)) : 5.56 (2H, s)、6.58 (1H, d)、7.31-7.42 (3H, m)、7.59 (1H, d)、7.76-7.79 (2H, m)

【0139】

参考製造例 8-2

1-(クロロメチル)-3-フェニル-1H-ピラゾール塩酸塩(下式)

HCl



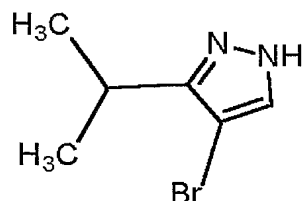
3-フェニル-1H-ピラゾール-1-イルメタノール 1.74 g をジクロロメタン 50 ml に溶解し、該溶液に塩化チオニル 3.4 ml を加えた。室温で一晩攪拌した反応混合物を減圧下濃縮し、ヘキサン-クロロホルムで結晶化し、1-(クロロメチル)-3-フェニル-1H-ピラゾール塩酸塩 2.01 g を得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl₃, TMS, δ (ppm)) : 6.15 (2H, s)、6.76 (1H, d)、7.39-7.49 (3H, m)、7.76 (1H, d)、7.90-7.94 (2H, m)

【0140】

参考製造例 9-1

4-ブromo-3-イ-プロピル-1H-ピラゾール(下式)



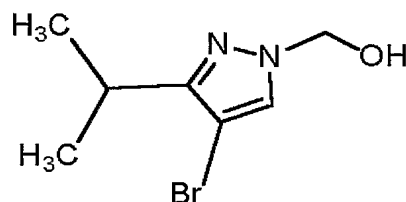
3-*i*-プロピル-1H-ピラゾール 1.10 g を水 20 ml に懸濁させた後、ここに 50% 水酸化ナトリウム水溶液 1.6 g を加えた。該混合液を 0℃ に冷却し、臭素 1.76 g を加えた。室温で 5 時間攪拌した反応混合物を酢酸エチルで抽出した。有機層を水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで脱水後、ろ過し、減圧下濃縮した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付し、4-ブロモ-3-*i*-プロピル-1H-ピラゾール 1.88 g を得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, δ (ppm)) : 1.31 (6H, d)、3.07–3.18 (1H, m)、7.49 (1H, s)

【0141】

参考製造例 9-2

4-ブロモ-3-*i*-プロピル-1H-ピラゾール-1-イルメタノール(下式)



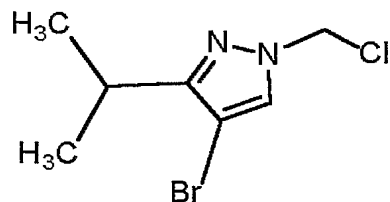
4-ブロモ-3-*i*-プロピル-1H-ピラゾール 1.88 g、パラホルムアルデヒド 0.60 g 及びトリエチルアミン 0.10 g の混合物を 130℃ で 5 時間攪拌した。反応混合物を室温まで冷却後、アセトンを加え、不溶の固体成分をろ過した後、ろ液を減圧下濃縮し、4-ブロモ-3-*i*-プロピル-1H-ピラゾール-1-イルメタノール 1.29 g を得た。本粗生成物を精製することなく次工程に供した。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, δ (ppm)) : 1.26 (6H, d)、3.02–3.11 (1H, m)、5.43 (2H, s)、7.54 (1H, s)

【0142】

参考製造例 9-3

4-ブロモ-3-*i*-プロピル-1-(クロロメチル)-1H-ピラゾール塩酸塩(下式)
HCl



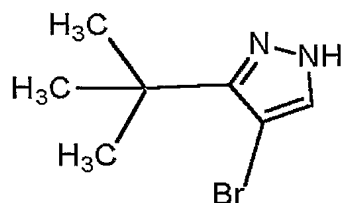
4-ブロモ-3-*i*-プロピル-1H-ピラゾール-1-メタノール 1.29 g をジクロロメタン 20 ml に溶解し、該溶液に塩化チオニル 2 ml を加えた。室温で一晩攪拌した反応混合物を減圧下濃縮し、4-ブロモ-3-*i*-プロピル-1-(クロロメチル)-1H-ピラゾール塩酸塩 1.28 g を得た。本粗生成物を精製することなく次工程に供した。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, δ (ppm)) : 1.29 (6H, d)、2.99–3.10 (1H, m)、5.75 (2H, s)、7.54 (1H, s)

【0143】

参考製造例 10-1

4-ブロモ-3-*t*-ブチル-1H-ピラゾール(下式)



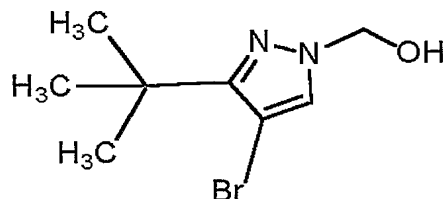
3-tert-ブチル-1H-ピラゾール 2.48 g を水 35 ml に懸濁させた後、ここに 50 % 水酸化ナトリウム水溶液 2.5 g を加えた。該混合液を 0℃ に冷却し、臭素 3.50 g を加えた。室温で 7 時間攪拌した反応混合物を酢酸エチルで抽出した。有機層を水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで脱水後、ろ過し、減圧下濃縮した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーヘキサン-酢酸エチルに付し、4-ブロモ-3-tert-ブチル-1H-ピラゾール 3.14 を得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, δ (ppm)) : 1.45 (9H, s), 7.48 (1H, s)

【0144】

参考製造例 10-2

4-ブロモ-3-tert-ブチル-1H-ピラゾール-1-イルメタノール(下式)



4-ブロモ-3-tert-ブチル-1H-ピラゾール 3.14 g、パラホルムアルデヒド 0.93 g 及びトリエチルアミン 0.11 g の混合物を 130℃ で 7 時間攪拌した。反応混合物を室温まで冷却後、アセトンを加え、不溶の固体成分をろ過した後、ろ液を減圧下濃縮して得られた残渣にヘキサンを加え結晶化し、4-ブロモ-3-tert-ブチル-1H-ピラゾール-1-イルメタノール 3.79 g を得た。

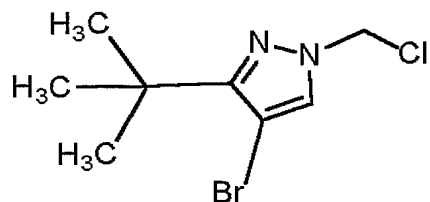
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, δ (ppm)) : 1.37 (9H, s), 5.40 (2H, s), 7.55 (1H, s)

【0145】

参考製造例 10-3

4-ブロモ-3-tert-ブチル-1-(クロロメチル)-1H-ピラゾール塩酸塩(下式)

HCl



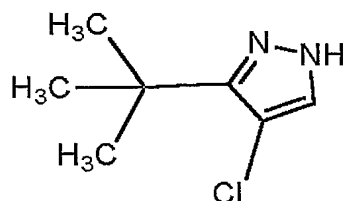
4-ブロモ-3-tert-ブチル-1H-ピラゾール-1-メタノール 3.79 g をジクロロメタン 45 ml に溶解し、該溶液に塩化チオニル 3.4 ml を加えた。室温で一晩攪拌した反応混合物を減圧下濃縮し、ヘキサン-クロロホルムで結晶化し、4-ブロモ-3-tert-ブチル-1-(クロロメチル)-1H-ピラゾール塩酸塩 3.69 g を得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, δ (ppm)) : 1.40 (9H, s), 5.76 (2H, s), 7.56 (1H, s)

【0146】

参考製造例 11-1

3-tert-ブチル-4-クロロ-1H-ピラゾール(下式)

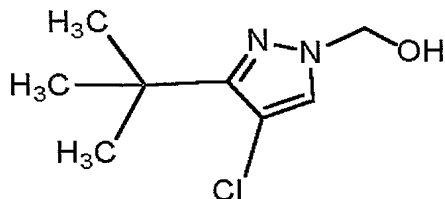


3-tert-ブチル-1H-ピラゾール 1.42 g をクロロホルム 230 ml に溶解し、該溶液にN-クロロコハク酸イミド 1.55 g を加えた。室温で一晩攪拌した反応混合物を減圧下濃縮し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付し、3-tert-ブチル-4-クロロ-1H-ピラゾール 0.62 を得た。

【0147】

参考製造例 11-2

3-tert-ブチル-4-クロロ-1H-ピラゾール-1-イルメタノール(下式)



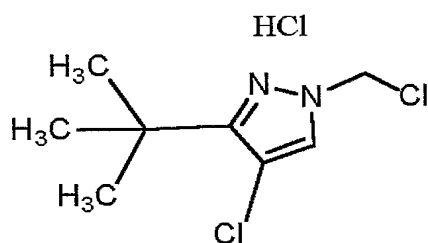
3-tert-ブチル-4-クロロ-1H-ピラゾール 0.62 g、パラホルムアルデヒド 0.24 g 及びトリエチルアミン 0.10 g の混合物を 130 °C で 7 時間攪拌した。反応混合物を室温まで冷却後、アセトンを加え、不溶の固体成分をろ過した後、ろ液を減圧下濃縮して得られた残渣にヘキサンを加え結晶化し、3-tert-ブチル-4-クロロ-1H-ピラゾール-1-イルメタノール 0.82 g を得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, δ (ppm)) : 1.38 (9H, s)、5.39 (2H, s)、7.51 (1H, s)

【0148】

参考製造例 11-3

3-tert-ブチル-4-クロロ-1-(クロロメチル)-1H-ピラゾール塩酸塩(下式)



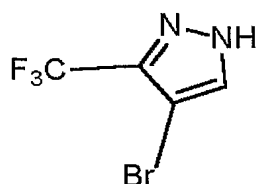
3-tert-ブチル-4-クロロ-1H-4-クロロピラゾール-1-メタノール 0.82 g をジクロロメタン 45 ml に溶解し、該溶液に塩化チオニル 3.4 ml を加えた。室温で一晩攪拌した反応混合物を減圧下濃縮し、3-tert-ブチル-4-クロロ-1-(クロロメチル)-1H-ピラゾール塩酸塩 0.98 g を得た。本粗生成物を精製することなく次工程に供した。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, δ (ppm)) : 1.39 (9H, s)、5.75 (2H, s)、7.52 (1H, s)

【0149】

参考製造例 12-1

4-ブromo-3-(トリフルオロメチル)-1H-ピラゾール(下式)



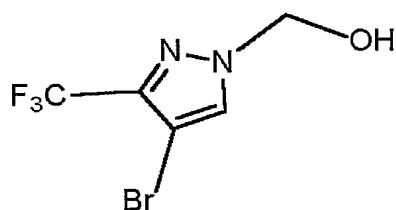
3-(トリフルオロメチル)-1H-ピラゾール 3.50 g を水 45 ml に懸濁させた後、ここに 50% 水酸化ナトリウム水溶液 3.2 g を加えた。該混合液を 0℃ に冷却し、臭素 3.20 g を加えた。室温で 7 時間攪拌した反応混合物を酢酸エチルで抽出した。有機層を水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで脱水後、ろ過し、減圧下濃縮した。残渣にヘキサンを加え結晶化し、4-ブロモ-3-(トリフルオロメチル)-1H-ピラゾール 3.38 g を得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, δ (ppm)) : 7.72 (1H, s)

【0150】

参考製造例 12-2

4-ブロモ-3-(トリフルオロメチル)-1H-ピラゾール-1-イルメタノール (下式)



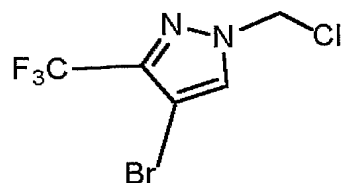
4-ブロモ-3-(トリフルオロメチル)-1H-ピラゾール 3.38 g 及びパラホルムアルデヒド 0.66 g の混合物を 140℃ で 5 時間攪拌した。反応混合物を室温まで冷却後、アセトンを加え、不溶の固体成分をろ過した後、ろ液を減圧下濃縮して得られた残渣にヘキサンを加え結晶化し、4-ブロモ-3-(トリフルオロメチル)-1H-ピラゾール-1-イルメタノール 3.28 g を得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, δ (ppm)) : 5.52 (2H, s)、7.71 (1H, s)

【0151】

参考製造例 12-3

4-ブロモ-1-(クロロメチル)-3-(トリフルオロメチル)-1H-ピラゾール (下式)



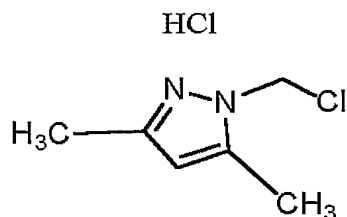
4-ブロモ-3-(トリフルオロメチル)-1H-ピラゾール-1-イルメタノール 3.28 g をジクロロメタン 40 ml に溶解し、該溶液に塩化チオニル 2.9 ml を加えた。室温で一晩攪拌した反応混合物を減圧下濃縮し、ヘキサン-クロロホルムで結晶化し、4-ブロモ-1-(クロロメチル)-3-(トリフルオロメチル)-1H-ピラゾール 3.33 g を得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, δ (ppm)) : 5.82 (2H, s)、7.74 (1H, s)

【0152】

参考製造例 13

1-(クロロメチル)-3,5-ジメチルピラゾール塩酸塩 (下式)



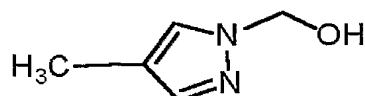
3, 5-ジメチル-1H-ピラゾール-1-イルメタノール 0.63 g をジクロロメタン 25 ml に溶解し、該溶液に塩化チオニル 1.2 ml を加えた。室温で一晩攪拌した反応混合物を減圧下濃縮し、1-(クロロメチル)-3, 5-ジメチルピラゾール塩酸塩 0.93 g を得た。本粗生成物を精製することなく次工程に供した。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, δ (ppm)) : 2.49 (3H, s)、2.50 (3H, s)、6.20 (2H, s)

【0153】

参考製造例 14-1

4-メチル-1H-ピラゾール-1-イルメタノール(下式)



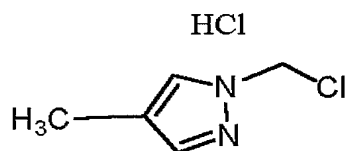
4-メチル-1H-ピラゾール 1.93 g、パラホルムアルデヒド 0.97 g 及びトリエチルアミン 0.4 ml の混合物を 130℃ で 5 時間攪拌した。反応混合物を室温まで冷却後、アセトンを加え、不溶の固体成分をろ過した後、ろ液を減圧下濃縮して得られた残渣にヘキサンを加え結晶化し、4-メチル-1H-ピラゾール-1-イルメタノール 1.72 g を得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, δ (ppm)) : 2.08 (3H, s)、5.43 (2H, s)、7.36 (2H, s)

【0154】

参考製造例 14-2

1-(クロロメチル)-4-メチル-1H-ピラゾール塩酸塩(下式)

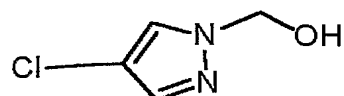


4-メチル-1H-ピラゾール-1-イルメタノール 1.12 g をジクロロメタン 50 ml に溶解し、該溶液に塩化チオニル 3.4 ml を加えた。室温で一晩攪拌した反応混合物を減圧下濃縮し、1-(クロロメチル)-4-メチル-1H-ピラゾール塩酸塩 1.61 g を得た。本粗生成物を精製することなく次工程に供した。

【0155】

参考製造例 15-1

4-クロロ-1H-ピラゾール-1-イルメタノール(下式)



4-クロロピラゾール 2.05 g、パラホルムアルデヒド 0.66 g 及びトリエチルアミン 0.11 g の混合物を 130℃ で 5 時間攪拌した。反応混合物を室温まで冷却後、アセトンを加え、不溶の固体成分をろ過した後、ろ液を減圧下濃縮して得られた残渣にヘキサンを加え結晶化し、4-クロロ-1H-ピラゾール-1-イルメタノール 2.73 g を得た。

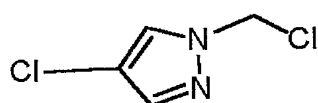
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, δ (ppm)) : 5.45 (2H, s)、7.49 (1H, s)、7.60 (1H, s)

【0156】

参考製造例 15-2

4-クロロ-1-(クロロメチル)-1H-ピラゾール塩酸塩(下式)

HCl



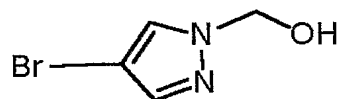
4-クロロ-1H-ピラゾール-1-イルメタノール 2.73 g をジクロロメタン 20 ml に溶解し、該溶液に塩化チオニル 4.4 ml を加えた。室温で一晩攪拌した反応混合物を減圧下濃縮し、4-クロロ-1-(クロロメチル)-1H-ピラゾール塩酸塩 2.90 g を得た。本粗生成物を精製することなく次工程に供した。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, δ (ppm)) : 5.81 (2H, s)、7.53 (1H, s)、7.60 (1H, s)

【0157】

参考製造例 16-1

4-ブロモ-1H-ピラゾール-1-イルメタノール(下式)



4-ブロモ-1H-ピラゾール 2.94 g、パラホルムアルデヒド 0.66 g 及びトリエチルアミン 0.3 ml の混合物を 130℃ で 4 時間攪拌した。反応混合物を室温まで冷却後、アセトンを加え、不溶の固体成分をろ過した後、ろ液を減圧下濃縮して得られた残渣にヘキサンを加え結晶化し、4-ブロモ-1H-ピラゾール-1-イルメタノール 2.97 g を得た。

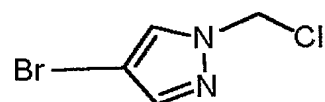
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, δ (ppm)) : 5.46 (2H, s)、7.53 (1H, s)、7.63 (1H, s)

【0158】

参考製造例 16-2

4-ブロモ-1-(クロロメチル)-1H-ピラゾール塩酸塩(下式)

HCl



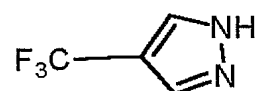
4-ブロモ-1H-ピラゾール-1-イルメタノール 2.97 g をジクロロメタン 100 ml に溶解し、該溶液に塩化チオニル 5 ml を加えた。室温で一晩攪拌した反応混合物を減圧下濃縮し、4-ブロモ-1-(クロロメチル)-1H-ピラゾール塩酸塩 (3.27 g) を得た。本粗生成物を精製することなく次工程に供した。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, δ (ppm)) : 5.83 (2H, s)、7.57 (1H, s)、7.63 (1H, s)

【0159】

参考製造例 17-1

4-(トリフルオロメチル)-1H-ピラゾール(下式)



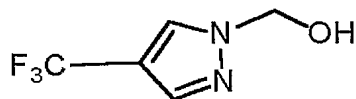
上記化合物は Tetrahedron Letters 1829 (1996) に記載の方法にて製造することができる。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, δ (ppm)) : 7.85 (2H, s)

【0160】

参考製造例 17-2

4-(トリフルオロメチル)ピラゾール-1-イル-1H-メタノール(下式)



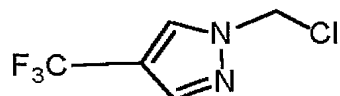
4-(トリフルオロメチル)-1H-ピラゾール 0.59 g 及びパラホルムアルデヒド 0.26 g の混合物を 130℃ で 4 時間攪拌した。反応混合物を室温まで冷却後、アセトンを加え、不溶の固体成分をろ過した後、減圧下濃縮し、4-(トリフルオロメチル)-1H-ピラゾール-1-イルメタノール 0.60 g を得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, δ (ppm)) : 5.58 (2H, s)、7.77 (1H, s)、7.90 (1H, s)

【0161】

参考製造例 17-3

1-(クロロメチル)-4-(トリフルオロメチル)-1H-ピラゾール(下式)



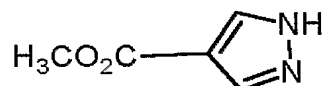
4-(トリフルオロメチル)-1H-ピラゾール-1-イルメタノール 0.60 g をジクロロメタン 10 ml に溶解し、該溶液に塩化チオニル 1 ml を加えた。室温で一晩攪拌後、反応混合液を減圧下濃縮し、1-(クロロメチル)-4-(トリフルオロメチル)-1H-ピラゾール 0.60 g を得た。本粗生成物を精製することなく次工程に供した。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, δ (ppm)) : 5.89 (2H, s)、7.80 (1H, s)、7.91 (1H, s)

【0162】

参考製造例 18-1

1H-ピラゾール-4-カルボン酸メチル(下式)



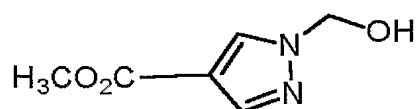
3,3-ジメトキシプロピオン酸メチル 4.45 g 及びギ酸メチル 45 ml を乾燥ジメトキシエタン 180 ml に溶解し、窒素雰囲気下、該溶液に 60% 水素化ナトリウム 12.8 g を 40℃ ~ 50℃ に保ちながらを少しずつ加えた。室温で 18 時間攪拌した反応混合物にジエチルエーテル 180 ml を加え、析出した固体をろ過し、ジエチルエーテル 60 ml で洗浄した。得られたスラリーを減圧下、一晩乾燥し、2-(ジメトキシメチル)-3-ヒドロキシアクリル酸メチルナトリウム塩 49.41 g を得た。得られた 2-(ジメトキシメチル)-3-ヒドロキシアクリル酸メチルナトリウム塩 9.91 g をエタノール 100 ml に懸濁し、該懸濁液にヒドラジン・一水和物 2.50 g を加えた。室温で 3 時間、80℃ で 1 時間攪拌した。室温まで冷却した反応混合液に、水 100 ml を加え、該混合液を減圧下 100 ml まで濃縮した。酢酸エチルで抽出後、飽和食塩水で洗浄した。有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥した後、ろ過し、減圧下濃縮した。残渣を酢酸エチルに溶解し、活性炭を加え、一晩攪拌した。得られた懸濁液をろ過した後、ろ液を減圧下濃縮した。残渣をヘキサン-酢酸エチルで再結晶し、1H-ピラゾール-4-カルボン酸メチル 1.40 g を得た。

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{DMSO}-d_6$, TMS, δ (ppm)) : 3.74 (3H, s)、8.08 (2H, s)、13.43 (1H, s)

【0163】

参考製造例 18-2

1-(ヒドロキシメチル)-1H-ピラゾール-4-カルボン酸メチル(下式)



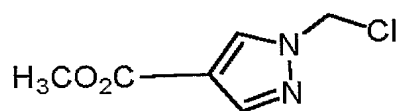
1 H-ピラゾール-4-カルボン酸メチル 1.40 g、パラホルムアルデヒド 0.37 g 及びトリエチルアミン 0.11 g の混合物を 130℃ で 1 時間攪拌した。パラホルムアルデヒド 0.74 g 及びトリエチルアミン 2 ml を追加し、130℃ で 2 時間攪拌した。反応混合物を室温まで冷却後、アセトンを加え、不溶の固体成分をろ過した後、ろ液を減圧下濃縮した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、1-(ヒドロキシメチル)-1H-ピラゾール-4-カルボン酸メチル 1.38 g を得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, δ (ppm)) : 3.84 (3H, s)、5.53 (2H, s)、7.96 (1H, s)、8.08 (1H, s)

【0164】

参考製造例 18-3

1-(クロロメチル)-1H-ピラゾール-4-カルボン酸メチル(下式)



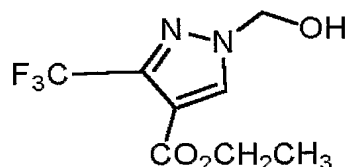
1-(ヒドロキシメチル)-1H-ピラゾール-4-カルボン酸メチル 1.38 g をジクロロメタン 10 ml に溶解し、該溶液に塩化チオニル 1 ml を加えた。室温で一晩攪拌した反応混合物を減圧下濃縮し、1-(クロロメチル)-1H-ピラゾール-4-カルボン酸メチル 1.59 g を得た。本粗生成物を精製することなく次工程に供した。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, δ (ppm)) : 3.85 (3H, s)、5.85 (2H, s)、7.98 (1H, s)、8.10 (1H, s)

【0165】

参考製造例 19-1

1-(ヒドロキシメチル)-3-(トリフルオロメチル)-1H-ピラゾール-4-カルボン酸エチル(下式)



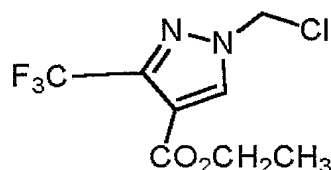
3-(トリフルオロメチル)-1H-ピラゾール-4-カルボン酸エチル 2.08 g 及びパラホルムアルデヒド 0.66 g の混合物を 150℃ で 4 時間攪拌した。反応混合物を室温まで冷却後、アセトンを加え、不溶の固体成分をろ過した後、ろ液を減圧下濃縮し、1-(ヒドロキシメチル)-3-(トリフルオロメチル)-1H-ピラゾール-4-カルボン酸エチル 2.23 g を得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, δ (ppm)) : 1.34 (3H, t)、4.30 (2H, q)、5.58 (2H, s)、8.21 (1H, s)

【0166】

参考製造例 19-2

1-(クロロメチル)-3-(トリフルオロメチル)-1H-ピラゾール-4-カルボン酸エチル(下式)



1-(ヒドロキシメチル)-3-トリフルオロメチル-4-ピラゾールカルボン酸メチル 2. 23 g をジクロロメタン 30 ml に溶解し、該溶液に塩化チオニル 1.4 ml を加えた。室温で一晩攪拌した反応混合物を減圧下濃縮し、1-(クロロメチル)-4-ピラゾールカルボン酸メチル 2.38 g を得た。本粗生成物を精製することなく次工程に供した。

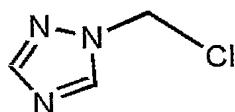
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, δ (ppm)) : 1.31 (3H, t), 4.31 (2H, q), 5.85 (2H, s), 8.20 (1H, s)

【0167】

参考製造例 20

1-クロロメチル-1H-1, 2, 4-トリアゾール塩酸塩 (下式)

HCl



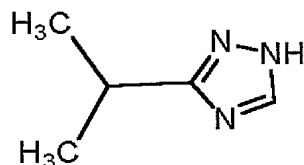
上記化合物は特開昭 57-165374 号に記載の方法にて製造することができる。

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{DMSO}-d_6$, TMS, δ (ppm)) : 6.26 (2H, s), 8.16 (1H, s), 8.85 (1H, s)

【0168】

参考製造例 21-1

3-イソプロピル-1H-1, 2, 4-トリアゾール (下式)



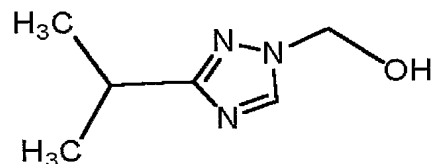
上記化合物は特開平 6-87839 号に記載の方法に準じて製造することができる。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, δ (ppm)) : 1.39 (6H, d), 3.14-3.74 (1H, m), 7.99 (1H, s)

【0169】

参考製造例 21-2

3-イソプロピル-1H-1, 2, 4-トリアゾール 1-イルメタノール (下式)



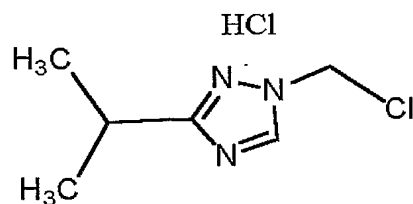
3-イソプロピル-1H-1, 2, 4-トリアゾール 1.15 g、パラホルムアルデヒド 0.94 g 及びトリエチルアミン 0.14 g の混合物を 150℃ で 5 時間攪拌した。反応混合物を室温まで冷却後、アセトンを加え、不溶の固体成分をろ過した。ろ液を減圧下濃縮して得られた残渣にヘキサンを加えて結晶化し、3-イソプロピル-1H-トリアゾール 1-イルメタノール 1.28 g を得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, δ (ppm)) : 1.32 (6H, d), 3.04-3.12 (1H, m), 5.54 (2H, s), 8.14 (1H, s)

【0170】

参考製造例 21-3

1-(クロロメチル)-3-イソプロピル-1H-1, 2, 4-トリアゾール塩酸塩 (下式)

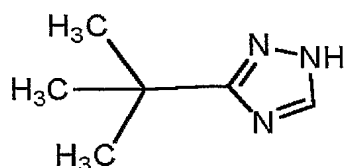


3-*i*-プロピル-1H-1, 2, 4-トリアゾール1-イルメタノール 1.28 g をジクロロメタン 20 ml に溶解し、該溶液に塩化チオニル 2 ml を加えた。室温で 8 時間攪拌した後、反応混合物を減圧下濃縮した。残渣をジエチルエーテルで結晶化させることにより、1-(クロロメチル)-3-*i*-プロピル-1H-1, 2, 4-トリアゾール塩酸塩 1.58 g を得た。

【0171】

参考製造例 22-1

3-*t*-ブチル-1H-1, 2, 4-トリアゾール (下式)



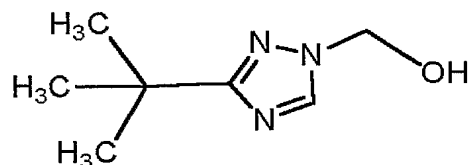
上記化合物は特開平 6-87839 号に記載の方法にて製造することができる。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, δ (ppm)) : 1.45 (9H, s)、8.25 (1H, s)

【0172】

参考製造例 22-2

3-*t*-ブチル-1H-1, 2, 4-トリアゾール1-イルメタノール (下式)



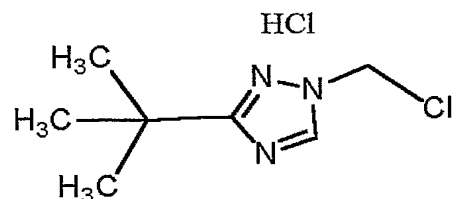
3-*t*-ブチル-1H-1, 2, 4-トリアゾール 3.76 g、パラホルムアルデヒド 1.00 g 及びトリエチルアミン 0.3 ml の混合物を 150℃ で 5 時間攪拌した。反応混合物を室温まで冷却後、アセトンを加え、不溶の固体成分をろ過した。ろ液を減圧下濃縮して得られた残渣にヘキサンを加えて結晶化し、3-*t*-ブチル-1H-トリアゾール-1-イルメタノール 1.38 g を得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, δ (ppm)) : 1.37 (9H, s)、1.81 (1H, br. s)、5.55 (2H, s)、8.16 (1H, s)

【0173】

参考製造例 22-3

3-*t*-ブチル-1-(クロロメチル)-1H-1, 2, 4-トリアゾール塩酸塩 (下式)



3-*t*-ブチル-1H-1, 2, 4-トリアゾール1-イルメタノール 1.38 g と塩化チオニル 2.7 ml との混合物を加熱還流下 3 時間攪拌した後、反応混合物を室温まで冷却した後、減圧下濃縮した。残渣をヘキサンで再結晶することで、3-*t*-ブチル-1

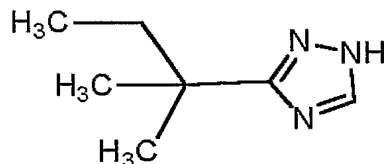
ー (クロロメチル) - 1H-1, 2, 4-トリアゾール塩酸塩 1.72 g を得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, δ (ppm)) : 1.36 (9H, s)、5.83 (2H, s)、8.17 (1H, s)

【0174】

参考製造例 23-1

3- (1, 1-ジメチルプロピル) - 1H-1, 2, 4-トリアゾール (下式)



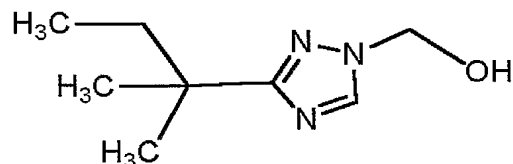
上記化合物は特開平 6-87839 号に記載の方法に準じて製造することができる。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, δ (ppm)) : 0.77 (3H, t)、1.40 (6H, s)、1.74 (2H, q)、7.98 (1H, s)

【0175】

参考製造例 23-2

3- (1, 1-ジメチルプロピル) - 1H-1, 2, 4-トリアゾール 1-イルメタノール (下式)



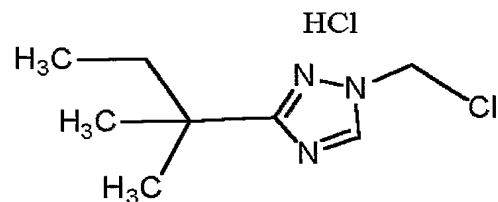
3- (1, 1-ジメチルプロピル) - 1H-1, 2, 4-トリアゾール 0.86 g、パラホルムアルデヒド 0.37 g 及びトリエチルアミン 0.63 g の混合物を 150℃ で 5 時間攪拌した。反応混合物を室温まで冷却後、アセトンを加え、不溶の固体成分をろ過した。ろ液を減圧下濃縮し、3- (1, 1-ジメチルプロピル) - 1H-トリアゾール 1-イルメタノール 1.10 g を得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, δ (ppm)) : 0.73 (3H, t)、1.33 (6H, s)、1.71 (2H, q)、5.54 (2H, s)、8.16 (1H, s)

【0176】

参考製造例 23-3

1- (クロロメチル) - 3- (1, 1-ジメチルプロピル) - 1H-1, 2, 4-トリアゾール塩酸塩 (下式)

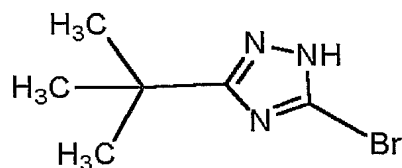


3- (1, 1-ジメチルプロピル) - 1H-1, 2, 4-トリアゾール 1-イルメタノール 1.10 g をジクロロメタン 18 ml に溶解し、該溶液に塩化チオニル 1.8 ml を加えた。室温で 8 時間攪拌した反応混合物を減圧下濃縮し、1- (クロロメチル) - 3- (1, 1-ジメチルプロピル) - 1H-1, 2, 4-トリアゾール塩酸塩 1.47 g を得た。本粗生成物を精製することなく次工程に供した。

【0177】

参考製造例 24-1

5-ブromo-3-t-ブチル-1H-1, 2, 4-トリアゾール (下式)



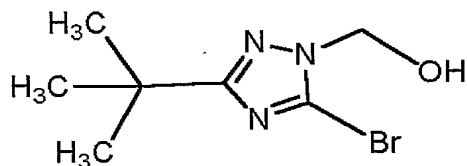
3-tert-ブチル-1H-1,2,4-トリアゾール 2.51 g、水 35 ml 及び 50% 水酸化ナトリウム 2.5 ml の混合物を 0℃ に冷却し、ここに臭素 3.5 g を加えた。室温で 3 時間攪拌した反応混合物を酢酸エチルで抽出し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した後、減圧下濃縮した。残渣をヘキサンで再結晶し、5-ブロモ-3-tert-ブチル-1H-1,2,4-トリアゾール 3.80 g を得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 、TMS、 δ (ppm)) : 1.41 (9H, s)、11.60 (1H, br. s)

【0178】

参考製造例 24-2

5-ブロモ-3-tert-ブチル-1H-1,2,4-トリアゾール 1-イルメタノール (下式)



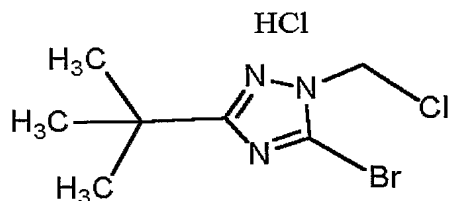
5-ブロモ-3-tert-ブチル-1H-1,2,4-トリアゾール 3.45 g、パラホルムアルデヒド 0.61 g 及び トリエチルアミン 0.17 g の混合物を 130℃ で 5 時間攪拌した。反応混合物を室温まで冷却後、アセトンを加え、不溶の固体成分をろ過した。残渣にヘキサンを加え、不溶の固体をろ過し、残渣を減圧下濃縮し、5-ブロモ-3-tert-ブチル-1H-1,2,4-トリアゾール 1-イルメタノール 2.88 g を得た。本粗生成物を精製することなく次工程に供した。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 、TMS、 δ (ppm)) : 1.34 (9H, s)、5.55 (2H, s)

【0179】

参考製造例 24-3

5-ブロモ-3-tert-ブチル-1-(クロロメチル)-1H-1,2,4-トリアゾール塩酸塩 (下式)



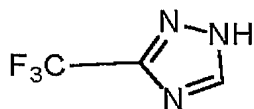
5-ブロモ-3-tert-ブチル-1H-1,2,4-トリアゾール 1-イルメタノール粗生成物 2.88 g をジクロロメタン 100 ml に溶解し、該溶液に塩化チオニル 4.2 ml を加え、室温で 3 時間攪拌した後、減圧下濃縮した。残渣にクロロホルムを加え、不溶の固体をろ過した。ろ液を減圧下濃縮し、5-ブロモ-3-tert-ブチル-1-(クロロメチル)-1H-1,2,4-トリアゾール塩酸塩 2.03 g を得た。本粗生成物を精製することなく次工程に供した。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 、TMS、 δ (ppm)) : 1.35 (9H, s)、5.79 (2H, s)

【0180】

参考製造例 25-1

3-(トリフルオロメチル)-1H-1,2,4-トリアゾール (下式)



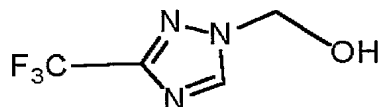
ヒドラジン-水和物 4.76 g をエタノール 160 ml に溶解し、0℃に冷却した。ここに 2, 2, 2-トリフルオロ酢酸エチル 14.21 g を 30 分間かけて滴下し、0℃で 1 時間攪拌した。反応混合物にホルムアミジン酢酸塩 9.89 g を加え、室温で 30 分間攪拌した後、減圧下濃縮した。残渣に酢酸 200 ml を加え、100℃で 5 時間攪拌した。室温まで冷却した反応混合物を減圧下濃縮した後、残渣に飽和炭酸水素ナトリウム水溶液を加え、pH 6 とした後、酢酸エチルで抽出した。有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥した後、減圧下濃縮し、残渣をヘキサンにて再結晶し、3-(トリフルオロメチル)-1H-1, 2, 4-トリアゾール 5.44 g を得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, δ (ppm)) : 8.45 (1H, s)、12.47 (1H, br. s)

【0181】

参考製造例 25-2

3-(トリフルオロメチル)-1H-1, 2, 4-トリアゾール 1-イルメタノール (下式)



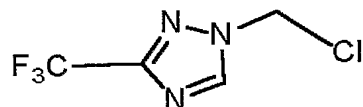
3-(トリフルオロメチル)-1H-1, 2, 4-トリアゾール 2.74 g、パラホルムアルデヒド 1.20 g の混合物を 150℃で 5 時間攪拌した。反応混合物を室温まで冷却後、アセトンを加え、不溶の固体成分をろ過した。ろ液を減圧下濃縮して得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (ヘキサン-酢酸エチル) で精製し、3-(トリフルオロメチル)-1H-1, 2, 4-トリアゾール 1-イルメタノール 3.15 g を得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, δ (ppm)) : 4.04 (1H, t)、5.67 (2H, d)、8.37 (1H, s)

【0182】

参考製造例 25-3

1-(クロロメチル)-3-(トリフルオロメチル)-1H-1, 2, 4-トリアゾール (下式)



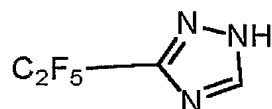
3-(トリフルオロメチル)-1H-1, 2, 4-トリアゾール 1-イルメタノール 1.52 g をジクロロメタン 50 ml に溶解し、該溶液に塩化チオニル 2.7 ml を加え、室温で一晩攪拌した。反応混合物を減圧下濃縮し、1-(クロロメチル)-3-(トリフルオロメチル)-1H-1, 2, 4-トリアゾール 1.36 g を得た。本粗生成物を精製することなく次工程に供した。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, δ (ppm)) : 5.92 (2H, s)、8.44 (1H, s)

【0183】

参考製造例 26-1

3-(ペンタフルオロエチル)-1H-1, 2, 4-トリアゾール (下式)



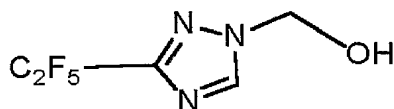
ヒドラジン-水和物 1.25 g をエタノール 45 ml に溶解し、0℃に冷却した。該溶液に、2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロピオン酸エチル 5.38 g を 15 分間かけて滴下し、0℃で 1 時間攪拌した。反応混合物にホルムアミジン酢酸塩 2.61 g を加え、室温で 30 分間攪拌した後、減圧下濃縮した。残渣に酢酸 50 ml を加え、100℃で 5 時間攪拌した。反応混合液を減圧下濃縮した後、残渣に飽和炭酸水素ナトリウム水溶液を加え、pH 6 付近とした後、酢酸エチルで抽出した。有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥した後、減圧下濃縮した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付し、3-ペンタフルオロエチル-1H-1, 2, 4-トリアゾール 2.98 g を得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, δ (ppm)) : 8.47 (1H, s)、12.39 (1H, br. s)

【0184】

参考製造例 26-2

3-(ペンタフルオロエチル)-1H-1, 2, 4-トリアゾール 1-イルメタノール (下式)



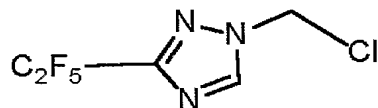
3-(ペンタフルオロエチル)-1H-1, 2, 4-トリアゾール 1.45 g 及びパラホルムアルデヒド 0.46 g の混合物を 150℃で 5 時間攪拌した。反応混合物を室温まで冷却後、アセトンを加え、不溶の固体成分をろ過した。残渣にヘキサンを加え再結晶し、3-(ペンタフルオロエチル)-1H-1, 2, 4-トリアゾール 1-イルメタノール 1.52 g を得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, δ (ppm)) : 5.69 (2H, s)、8.41 (1H, s)

【0185】

参考製造例 26-3

1-(クロロメチル)-3-(ペンタフルオロエチル)-1H-1, 2, 4-トリアゾール (下式)



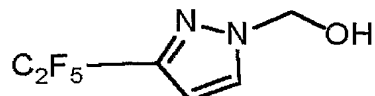
3-(ペンタフルオロエチル)-1H-1, 2, 4-トリアゾール 1-イルメタノール 1.52 g をジクロロメタン 50 ml に溶解し、該溶液に塩化チオニル 2.7 ml を加え、室温で一晩攪拌した後、減圧下濃縮し、1-(クロロメチル)-3-(ペンタフルオロエチル)-1H-1, 2, 4-トリアゾール 1.36 g を得た。本粗生成物を精製することなく次工程に供した。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, δ (ppm)) : 5.93 (2H, s)、8.44 (1H, s)

【0186】

参考製造例 27-1

3-(ペンタフルオロエチル)-1H-ピラゾール 1-イルメタノール (下式)



3-(ペンタフルオロエチル)-1H-ピラゾール 1.86 g、パラホルムアルデヒド 0.60 g の混合物を 130℃で 5 時間攪拌した。反応混合物を室温まで冷却後、アセトンを加え、不溶の固体成分をろ過した後、ろ液を減圧下濃縮し、3-(ペンタフルオロエ

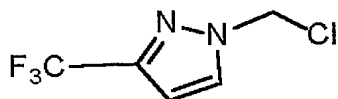
チル) - 1H-ピラゾール-1-イルメタノール 1.98 g を得た。本粗生成物を精製することなく次工程に供した。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, δ (ppm)) : 4.54 (1H, br. s)、5.58 (2H, d)、6.60 (1H, d)、7.68 (1H, d)

【0187】

参考製造例 27-2

1-(クロロメチル)-3-(ペンタフルオロエチル)-1H-ピラゾール (下式)



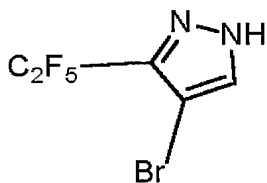
3-(ペンタフルオロエチル)-1H-ピラゾール-1-イルメタノール 1.98 g をジクロロメタン 20 ml に溶解し、該溶液に塩化チオニル 1.5 ml を加えた。室温で一晩攪拌した反応混合物を減圧下濃縮し、1-(クロロメチル)-3-(ペンタフルオロエチル)-1H-ピラゾール 2.01 g を得た。本粗生成物を精製することなく次工程に供した。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, δ (ppm)) : 5.89 (2H, s)、6.65 (1H, d)、7.71 (1H, d)

【0188】

参考製造例 28-1

4-ブロモ-3-(ペンタフルオロエチル)-1H-ピラゾール (下式)



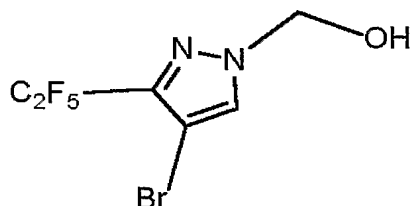
3-(ペンタフルオロエチル)-1H-ピラゾール 9.30 g を水 90 ml に懸濁させた後、ここに 50% 水酸化ナトリウム水溶液 6.0 g を加えた。該混合液を 0℃ に冷却し、臭素 8.79 g を加えた。室温で 7 時間攪拌した反応混合物を酢酸エチルで抽出した。有機層を水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで脱水後、ろ過し、減圧下濃縮し、4-ブロモ-3-(ペンタフルオロエチル)-1H-ピラゾール 13.72 g を得た。本粗生成物を精製することなく次工程に供した。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, δ (ppm)) : 7.71 (1H, s)

【0189】

参考製造例 28-2

4-ブロモ-3-(ペンタフルオロエチル)-1H-ピラゾール-1-イルメタノール (下式)



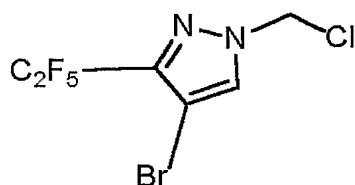
4-ブロモ-3-(ペンタフルオロエチル)-1H-ピラゾール 13.72 g 及びパラホルムアルデヒド 3.00 g の混合物を 130℃ で 5 時間攪拌した。反応混合物を室温まで冷却後、アセトンを加え、不溶の固体成分をろ過した後、ろ液を減圧下濃縮して得られた残渣にヘキサンを加え結晶化し、4-ブロモ-3-(ペンタフルオロエチル)-1H-ピラゾール-1-イルメタノール 7.69 g を得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, δ (ppm)) : 3.53 (1H, br. s)、5.54 (2H, s)、7.73 (1H, s)

【0190】

参考製造例 28-3

4-ブromo-1-(クロロメチル)-3-(ペンタフルオロエチル)-1H-ピラゾール
(下式)



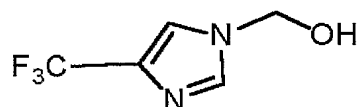
4-ブromo-3-(ペンタフルオロエチル)-1H-ピラゾール-1-イルメタノール
6.49 g をジクロロメタン 60 ml に溶解し、該溶液に塩化チオニル 3.2 ml を加えた。室温で一晩攪拌した反応混合物を減圧下濃縮し、4-ブromo-1-(クロロメチル)-3-(ペンタフルオロエチル)-1H-ピラゾール 6.84 g を得た。本粗生成物を精製することなく次工程に供した。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, δ (ppm)) : 5.82 (2H, s)、7.75 (1H, s)

【0191】

参考製造例 29-1

4-(トリフルオロメチル)-1H-イミダゾール-1-イルメタノール(下式)



4-(トリフルオロメチル)-1H-イミダゾール 1.80 g、パラホルムアルデヒド 0.78 g の混合物を 140℃ で 4 時間攪拌した。反応混合物を室温まで冷却後、アセトンを加え、不溶の固体成分をろ過した後、ろ液を減圧下濃縮し、4-(トリフルオロメチル)-1H-イミダゾール-1-イルメタノール 2.16 g を得た。本粗生成物を精製することなく次工程に供した。

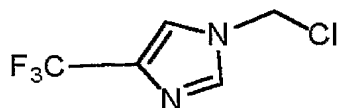
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, δ (ppm)) : 5.39 (2H, d)、7.44 (1H, s)、7.61 (1H, s)

【0192】

参考製造例 29-2

1-(クロロメチル)-4-(トリフルオロメチル)-1H-イミダゾール塩酸塩(下式)

HCl



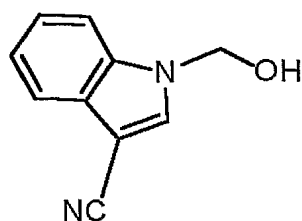
4-(トリフルオロメチル)-1H-イミダゾール-1-イルメタノール 2.16 g をジクロロメタン 40 ml に溶解し、該溶液に塩化チオニル 1.9 ml を加えた。室温で一晩攪拌した反応混合物を減圧下濃縮し、1-(クロロメチル)-4-(トリフルオロメチル)-1H-イミダゾール塩酸塩 2.90 g を得た。本粗生成物を精製することなく次工程に供した。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, δ (ppm)) : 6.12 (2H, s)、6.65 (1H, d)、8.10 (1H, s)、8.16 (1H, s)

【0193】

参考製造例 30-1

3-シアノ-1H-インドール-1-イルメタノール(下式)



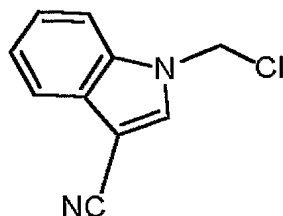
3-シアノー-1H-インドール 1.42 g、パラホルムアルデヒド 0.60 g 及びトリエチルアミン 0.1 g の混合物を 130℃ で 1 時間攪拌した。反応混合物を室温まで冷却後、アセトンを加えた。不溶の固体成分をろ過した後、ろ液を減圧下濃縮した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付し、3-シアノー-1H-インドール-1-イルメタノール 1.69 g を得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl₃、TMS、 δ (ppm)) : 3.73 (1H, br. s)、5.64 (2H, d)、7.29–7.39 (2H, m)、7.56–7.59 (1H, m)、7.71–7.75 (2H, m)

【0194】

参考製造例 30-2

1-(クロロメチル)-3-シアノー-1H-インドール (下式)



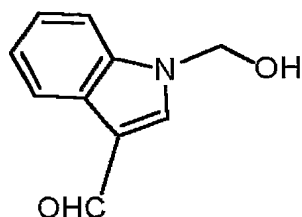
3-シアノー-1H-インドール-1-イルメタノール 1.69 g をジクロロメタン 30 ml に溶解し、該溶液に塩化チオニル 1.4 ml を加えた。室温で 3 時間攪拌した反応混合物を減圧下濃縮し、1-(クロロメチル)-3-シアノー-1H-インドール 1.70 g を得た。本粗生成物を精製することなく次工程に供した。

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO-d₆、TMS、 δ (ppm)) : 6.44 (2H, s)、7.34–7.48 (2H, m)、7.64–7.74 (1H, m)、7.83 (1H, d)、8.47 (1H, s)

【0195】

参考製造例 31-1

3-ホルミル-1H-インドール-1-イルメタノール (下式)



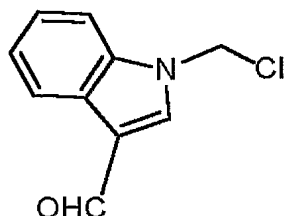
3-ホルミル-1H-インドール 5.81 g、パラホルムアルデヒド 1.80 g 及びトリエチルアミン 0.40 g の混合物を 120℃ で 3 時間攪拌した。反応混合物を室温まで冷却後、アセトンを加えた。不溶の固体成分をろ過した後、ろ液を減圧下濃縮した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付し、3-ホルミル-1H-インドール-1-イルメタノール 3.08 g を得た。

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO-d₆、TMS、 δ (ppm)) : 5.61 (2H, d)、6.78 (1H, t)、7.21–7.34 (2H, m)、7.49 (1H, d)、8.08 (1H, d)、8.34 (1H, s)、9.94 (1H, s)

【0196】

参考製造例 31-2

1-(クロロメチル)-3-ホルミル-1H-インドール(下式)



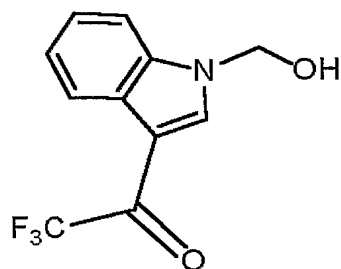
3-ホルミル-1H-インドール-1-イルメタノール 3.08 g をジクロロメタン 60 ml に溶解し、該溶液に塩化チオニル 2.5 ml を加えた。室温で 3 時間攪拌した反応混合物を減圧下濃縮し、1-(クロロメチル)-3-ホルミル-1H-インドール 3.02 g を得た。本粗生成物を精製することなく次工程に供した。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, δ (ppm)) : 5.99 (2H, s)、7.35-7.52 (3H, m)、7.81 (1H, s)、7.83 (1H, d)、8.32 (1H, d)、10.05 (1H, s)

【0197】

参考製造例 32-1

3-(トリフルオロアセチル)-1H-インドール-1-イルメタノール(下式)



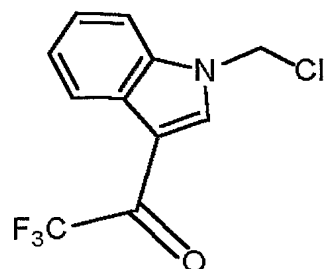
3-(トリフルオロアセチル)-1H-インドール 4.80 g、パラホルムアルデヒド 1.35 g 及びトリエチルアミン 0.10 g の混合物を 130℃ で 2 時間攪拌した。反応混合物を室温まで冷却後、アセトンを加えた。不溶の固体成分をろ過した後、ろ液を減圧下濃縮した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付した後、残渣にヘキサンを加え結晶化し、3-(トリフルオロアセチル)-1H-インドール-1-イルメタノール 5.36 g を得た。

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{DMSO}-d_6$, TMS, δ (ppm)) : 5.71 (2H, d)、6.92 (1H, t)、7.36-7.43 (2H, m)、7.76 (1H, d)、8.19 (1H, d)、8.31 (1H, s)

【0198】

参考製造例 32-2

1-(クロロメチル)-3-(トリフルオロアセチル)-1H-インドール(下式)



3-(トリフルオロアセチル)-1H-インドール-1-イルメタノール 5.36 g をジクロロメタン 60 ml に溶解し、該溶液に塩化チオニル 2.5 ml を加えた。室温で 3

時間攪拌した反応混合物を減圧下濃縮し、残渣をヘキサン-クロロホルムで結晶化し、1-(クロロメチル)-3-(トリフルオロアセチル)-1H-インドール3.79gを得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, δ (ppm)) : 6.00 (2H, s)、7.30-7.57 (3H, m)、8.05 (1H, s)、8.39-8.41 (1H, m)

【0199】

次に製剤例を示す。なお、部は重量部を表す。また、本発明化合物は前記の化合物番号で表す。

【0200】

製剤例 1

本発明化合物 (1) ~ (41) 9部を、キシレン 37.5部およびジメチルホルムアミド 37.5部に溶解し、これにポリオキシエチレンステリルフェニルエーテル 10部およびドデシルベンゼンスルホン酸カルシウム 6部を加え、よく攪拌混合して乳剤を得る。

【0201】

製剤例 2

本発明化合物 (1) ~ (41) 40部にソルポール 5060 (東邦化学登録商標名) 5部を加え、よく混合して、カープレックス #80 (塩野義製薬登録商標名、合成含水酸化ケイ素微粉末) 32部、300メッシュ珪藻土 23部を加え、ジュースミキサーで混合して、水和剤を得る。

【0202】

製剤例 3

本発明化合物 (1) ~ (41) 3部、合成含水酸化珪素微粉末 5部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 5部、ベントナイト 30部およびクレー 57部を加え、よく攪拌混合し、ついでこれらの混合物に適当量の水を加え、さらに攪拌し、増粒機で製粒し、通風乾燥して粒剤を得る。

【0203】

製剤例 4

本発明化合物 (1) ~ (41) 4.5部、合成含水酸化珪素微粉末 1部、凝集剤としてドリレス B (三共社製) 1部、クレー 7部を乳鉢でよく混合した後にジュースミキサーで攪拌混合する。得られた混合物にカットクレー 86.5部を加えて、充分攪拌混合し、粉剤を得る。

【0204】

製剤例 5

本発明化合物 (1) ~ (41) 10部、ポリオキシエチレンアルキルエーテルサルフェートアンモニウム塩 50部を含むホワイトカーボン 35部及び水 55部を混合し、湿式粉碎法で微粉碎することにより、製剤を得る。

【0205】

製剤例 6

本発明化合物 (1) ~ (41) 0.5部をジクロロメタン 10部に溶解し、これをアイソパー M (イソパラフィン: エクソン化学登録商標名) 89.5部に混合して油剤を得る。

【0206】

製剤例 7

本発明化合物 (1) ~ (41) 0.1部、ネオチオゾール (中央化成株式会社) 49.9部をエアゾール缶に入れ、エアゾールバルブを装着した後、25部のジメチルエーテル及び25部の LPG を充填し、振とうを加え、アクチュエータを装着することにより油性エアゾールを得る。

【0207】

製剤例 8

本発明化合物 (1) ~ (41) 0.6部、BHT 0.01部、キシレン 5部、脱臭灯

油 3.39 部および乳化剤 {アトモス 300 (アトモスケミカル社登録商標名)} 1 部を混合溶解したものと、蒸留水 50 部とをエアゾール容器に充填し、バルブ部分を取り付け、該バルブを通じて噴射剤 (LPG) 40 部を加圧充填して、水性エアゾールを得る。

【0208】

次に、本発明化合物が有害生物防除組成物の有効成分として有効であることを試験例により示す。なお、本発明化合物は前記の化合物番号で表す。

【0209】

試験例 1

製剤例 5 により得られた供試化合物の製剤を有効成分濃度が 500 ppm となるように希釈し、試験用薬液を調製した。

一方、ポリエチレンカップに培土ボンソル 2 号 (住友化学工業 (株) 製) 50 g を入れて種子を 10~15 粒播種し、第 2 本葉が展開するまで生育させた後、高さを 5 cm に切り揃えたイネに対し、上記のように調製した試験用薬液を 20 ml / カップの割合で散布した。イネに散布処理された薬液が乾燥した後、供試虫逃亡防止のためのプラスチックカップに入れ、トビイロウンカの初齢幼虫を 30 頭放して蓋をし、その後温室内 (25℃) に静置した。トビイロウンカの幼虫を放してから 6 日後に当該イネに寄生するトビイロウンカの数を調査した。

その結果、本発明化合物 (2)、(3)、(4)、(5)、(6)、(7)、(8)、(9)、(11)、(12)、(13)、(14)、(15)、(16)、(18)、(20)、(21)、(22)、(26)、(28)、(29)、(30)、(31)、(32)、(33)、(34)、(35)、(36)、(37)、(38) 及び (39) の処理において、寄生する虫数は 3 頭以下であった。

【0210】

試験例 2

製剤例 5 により得られた供試化合物の製剤を有効成分濃度が 500 ppm となるように水で希釈し、試験用薬液を調製した。

一方、ポリエチレンカップにキュウリを植え、第 1 本葉が展開するまで生育させ、そこにワタアブラムシ約 20 頭を寄生させた。1 日後、そのキュウリに上記の試験用薬液を 20 ml / カップの割合で散布した。散布 6 日後にワタアブラムシの数を調査した。

その結果、本発明化合物 (2)、(4)、(6)、(8)、(9)、(11)、(12)、(13)、(15)、(18)、(21)、(22)、(28)、(29)、(30)、(31)、(32)、(33)、(34)、(35)、(36)、(37) 及び (38) の処理においては各々処理 6 日後に寄生する虫数は 3 頭以下であった。

【0211】

試験例 3

製剤例 5 により得られた供試化合物の製剤を有効成分濃度が 500 ppm となるように水で希釈し、試験用薬液を調製した。

直径 5.5 cm のポリエチレンカップの底に同大の濾紙を敷き、上記試験用薬液 0.7 ml を濾紙上に滴下し、餌としてショ糖 30 mg を均一に入れた。該ポリエチレンカップ内にイエバエ (*Musca domestica*) 雌成虫 10 頭を放ち、蓋をした。24 時間後にイエバエの生死を調査し死虫率を求めた。

その結果、本発明化合物 (2)、(3)、(4)、(6)、(7)、(8)、(11)、(12)、(13)、(15)、(16)、(19)、(20)、(21)、(22)、(28)、(29)、(30)、(31)、(32)、(33)、(34)、(36)、(37)、(38) 及び (39) の処理においては死虫率 90% 以上を示した。

【0212】

試験例 4

製剤例 5 により得られた供試化合物の製剤を有効成分濃度が 500 ppm となるように水で希釈し、試験用薬液を調製した。

直径 5.5 cm のポリエチレンカップの底に同大の濾紙を敷き、上記試験用薬液 0.7

ml を濾紙上に滴下し、餌としてシヨ糖 30mg を均一に入れた。該ポリエチレンカップ内にチャバネゴキブリ (*Blattella germanica*) 雄成虫 2 頭を放ち、蓋をした。6 日後にチャバネゴキブリの生死を調査し死虫率を求めた。

その結果、本発明化合物 (2)、(3)、(4)、(6)、(7)、(8)、(9)、(11)、(12)、(13)、(15)、(16)、(18)、(19)、(20)、(21)、(22)、(27)、(28)、(29)、(30)、(31)、(32)、(33)、(34)、(35)、(36)、(37) 及び (38) の処理においては死虫率 100% を示した。

【0213】

試験例 5

製剤例 5 により得られた供試化合物の製剤を有効成分濃度が 500 ppm となるように水で希釈し、試験用薬液を調製した。

上記試験用薬液 0.7ml をイオン交換水 100ml に加えた (有効成分濃度 3.5 ppm)。該液中にアカイエカ (*Culex pipiens pallens*) 終令幼虫 20 頭を放ち、1 日後にその生死を調査し死虫率を求めた。

その結果、本発明化合物 (1)、(2)、(3)、(4)、(5)、(6)、(7)、(8)、(9)、(10)、(11)、(12)、(13)、(14)、(15)、(16)、(17)、(18)、(19)、(20)、(21)、(22)、(23)、(25)、(27)、(28)、(29)、(50)、(31)、(32)、(33)、(34)、(35)、(36)、(37)、(38)、(39) 及び (41) の処理においては死虫率 95% 以上を示した。

【書類名】 要約書

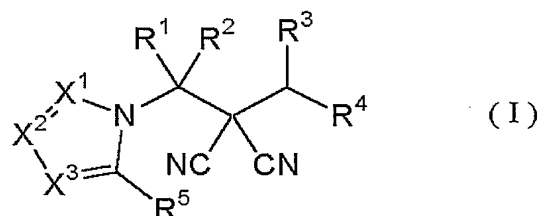
【要約】

【課題】

有害生物に対して、優れた防除活性を有する化合物を提供すること。

【解決手段】

式 (I)



〔式中、 R^1 及び R^2 はハロゲン原子で置換されていてもよいC1～C5アルキル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいC2～C5アルケニル基、水素原子等を表し、 R^3 及び R^4 は各々ハロゲン原子で置換されていてもよいC1～C5アルキル基、水素原子等を表し、 X^1 、 X^2 及び X^3 は各々、窒素原子又は CR^6 を表し、 R^5 及び R^6 はハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、水素原子等を表す。〕で示されるマロノニトリル化合物は、有害昆虫類並びに有害ダニ類等の有害節足動物類及び有害線虫類等の有害生物に対して優れた防除活性を有する。

【選択図】 なし

特願 2004-009150

出願人履歴情報

識別番号 [000002093]

1. 変更年月日 1990年 8月28日
[変更理由] 新規登録
住所 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号
氏名 住友化学工業株式会社
2. 変更年月日 2004年10月 1日
[変更理由] 名称変更
住所変更
住所 東京都中央区新川二丁目27番1号
氏名 住友化学株式会社